

NARAYANA, Yashu et al.

February 21, 2002

BSK8, LLP

(703) 205-8000

1155-02430

3 of 3

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年11月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-344587

出 願 人

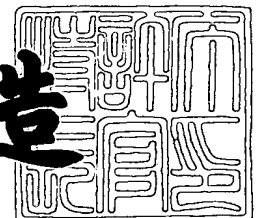
Applicant(s):

三井化学株式会社

2001年12月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3111763

|          |                       |           |
|----------|-----------------------|-----------|
| 【書類名】    | 特許願                   |           |
| 【整理番号】   | P0000485              |           |
| 【あて先】    | 特許庁長官 殿               |           |
| 【国際特許分類】 | C09F 4/642            |           |
|          | C09F 10/00            |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 中山 康                  |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 金子 英之                 |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 坂東 秀樹                 |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 園部 善穂                 |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 鈴木 靖彦                 |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 松居 成和                 |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 柏 典夫                  |           |
| 【発明者】    |                       |           |
| 【住所又は居所】 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 | 三井化学株式会社内 |
| 【氏名】     | 藤田 照典                 |           |

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

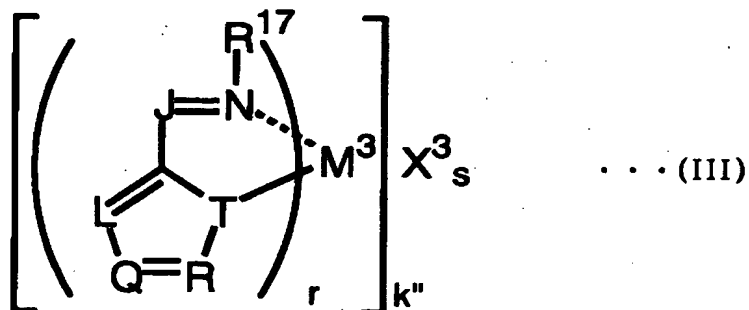
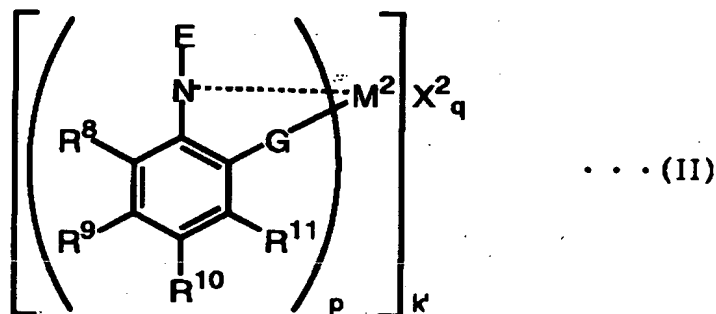
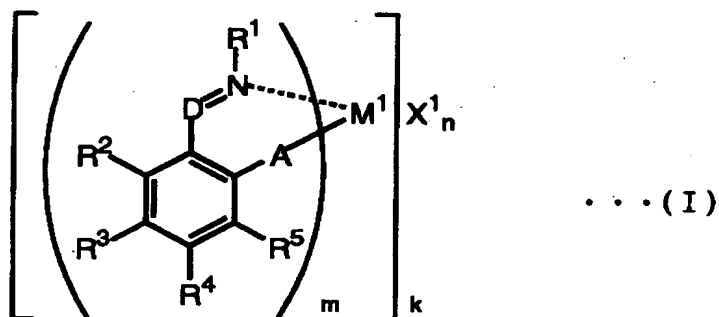
【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(I)、(II)または(III)で示される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸とを含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒

【化1】



(式(I)中、 $\text{M}^1$ は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $k$ は1～6の整数を示し、 $m$ は、1～6の整数を示し、 $A$ は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基- $\text{R}^6$ を有する窒素原子を示し、 $D$ は、窒素原子、リン原子、ま

たは結合基- $R^7$ を有する炭素原子を示し、 $R^1 \sim R^7$ は、互いに同一でも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよく、また、 $m$ が2以上の場合には、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、またいずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成しているてもよく、また、 $R^1 \sim R^7$ に含まれるヘテロ原子は $M^1$ に配位あるいは結合しているてもよく、 $n$ は、 $M^1$ の価数を満たす数であり、 $n$ が1の場合、 $X^1$ は酸素原子であり、 $n$ が2以上の場合、 $X^1$ の少なくとも一つは酸素原子でありその他の $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基から選ばれ、 $X^1$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また $X^1$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

式(II)中、 $M^2$ は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $k'$ は1～6の整数を示し、 $p$ は、1～6の整数を示し、 $G$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基- $R^{12}$ を有する窒素原子を示し、 $E$ は、 $N$ の結合基として、 $-R^{13}$ および $-R^{14}$ 、または $=C(R^{15})R^{16}$ を示し、 $R^8 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよく、( $R^8$ と $R^{13}$ または $R^8$ と $R^{14}$ が連結して芳香環を形成するものは除く)、また、 $p$ が2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成しているてもよく、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{13}$ 同士、 $R^{14}$ 同

士、 $R^{15}$ 同士、 $R^{16}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^8 \sim R^{16}$ に含まれるヘテロ原子は $M^2$ に配位あるいは結合していてもよく、 $q$ は、 $M^2$ の価数を満たす数であり、 $q$ が1の場合、 $X^2$ は酸素原子であり、 $q$ が2以上の場合、 $X^2$ の少なくとも一つは酸素原子でありその他の $X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基から選ばれ、 $X^2$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X^2$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

式(III)中、 $M^3$ は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $k'$ は1～6の整数を示し、 $r$ は、1～6の整数を示し、 $J$ は、窒素原子、リン原子、または置換基- $R^{18}$ を有する炭素原子を示し、 $T$ は、窒素原子、またはリン原子を示し、 $L$ は、窒素原子、リン原子、または結合基- $R^{19}$ を有する炭素原子を示し、 $Q$ は、窒素原子、リン原子、または結合基- $R^{20}$ を有する炭素原子を示し、 $R$ は、窒素原子、リン原子、または結合基- $R^{21}$ を有する炭素原子を示し、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $r$ が2以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれる $R^{17} \sim R^{21}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^{17} \sim R^{21}$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、 $R^{17}$ 同士、 $R^{18}$ 同士、 $R^{19}$ 同士、 $R^{20}$ 同士、 $R^{21}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、また $R^{17} \sim R^{21}$ は $M^3$ に配位あるいは結合していてもよく、 $s$ は、 $M^3$ の価数を満たす数であり、 $s$ が1の場合、 $X^3$ は酸素原子であり、 $s$ が2以上の場合、 $X^3$ の少なくとも一つは酸素原子でありその他の $X^3$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基から選ばれ、 $X^3$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっていて

もよく、また  $X^3$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項 2】 請求項 1 に記載の (A) 遷移金属化合物、(B) ルイス酸、および (C) (c-1) 酸素含有化合物、または (c-2) 窒素含有化合物、を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の (A) 遷移金属化合物、(B) ルイス酸、(C) (c-1) 酸素含有化合物または (c-2) 窒素含有化合物、および (D) (c-1) 酸素含有化合物または (c-2) 窒素含有化合物と反応して、(c-1) 酸素含有化合物または (c-2) 窒素含有化合物を (A) に対して不活性化しうる化合物、から得られることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 4】 (D) 成分が、有機アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物およびハロゲン化シラン化合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 3 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 5】 (C) 成分と (D) 成分とは、少なくとも (A) 成分と (C) 成分が接触する以前に接触していることを特徴とする、上記請求項 3 または 4 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 6】 (B) 成分が下記群から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

(b-1)  $CdCl_2$  型または  $CdI_2$  型の層状結晶構造を有するイオン結合性化合物

(b-2) 粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物

(b-3) ヘテロポリ化合物

(b-4) ハロゲン化ランタノイド化合物

【請求項 7】 (B) 成分が、マグネシウムのハロゲン化合物、マンガンのハロゲン化合物、鉄のハロゲン化合物、コバルトのハロゲン化合物およびニッケルのハロゲン化合物から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化合物である請求項 6 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 8】 (B) 成分が、液状物から析出されたものであることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒、お

よび必要に応じて (E) 有機アルミニウム化合物の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、従来オレフィン重合触媒成分として用いられてきた有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物を含まないオレフィン重合触媒および該オレフィン重合触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、例えば以下の文献に代表されるように B、N、O、P、S および Se からなる群より選ばれる 1 種以上の原子を 2 つ以上含む遷移金属化合物またはランタノイド化合物が高いオレフィン重合活性を示す触媒として注目されている。

- 1) Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995).
- 2) Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 267 (1996).
- 3) Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 11664 (1996).
- 4) Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 4049 (1998).
- 5) Gibson et al., Chem. Commun., 849 (1998).
- 6) McConville et al., Macromolecules, 29, 5241 (1996).
- 7) Jordan et al., Organometallics, 16, 3282 (1997).
- 8) Collins et al., Organometallics, 18, 2731 (1999).
- 9) Eisen et al., Organometallics, 17, 3155 (1998).
- 10) Eisen et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 8640 (1998).
- 11) Jordan et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 8125 (1997).
- 12) Hakala et al., Macromol. Rapid Commun. 18, 635-638 (1997).

【0003】

【発明が解決しようとする課題】



しかしながら現在公知の方法では、これらの触媒は高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなければ高いオレフィン重合活性を示すことができない。また、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて高いオレフィン重合活性を発現させた場合でもその活性は短時間しか持続しないので、例えば30分間以上という通常の工業生産で採用されているような長時間の重合においては高い活性でのオレフィン重合を継続することはできない。

## 【0004】

このため、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高いオレフィン重合活性を発現すること、さらには、例えば30分間以上というような通常の工業生産で採用されている長時間の重合においても高い活性を持続することが可能な触媒が望まれている。

## 【0005】

本発明は、上記のような技術的背景に鑑みてなされたものであって、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高いオレフィン重合活性を示し、かつ長時間の重合においても高い活性を持続することが可能な触媒およびこのような触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

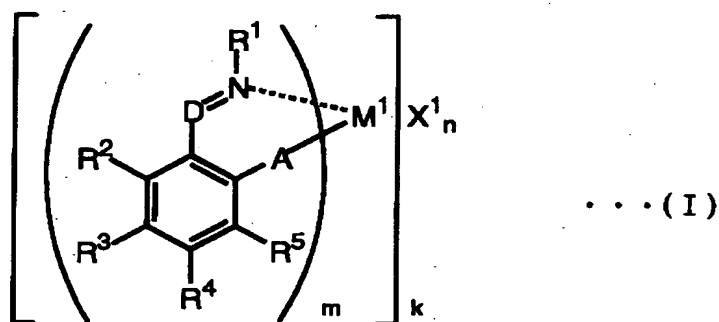
## 【課題を解決するための手段】

本発明に係るオレフィン重合触媒は、

(A) 下記一般式 (I)、(II) または (III) で示される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸とを含むことを特徴としている

## 【0007】

【化2】

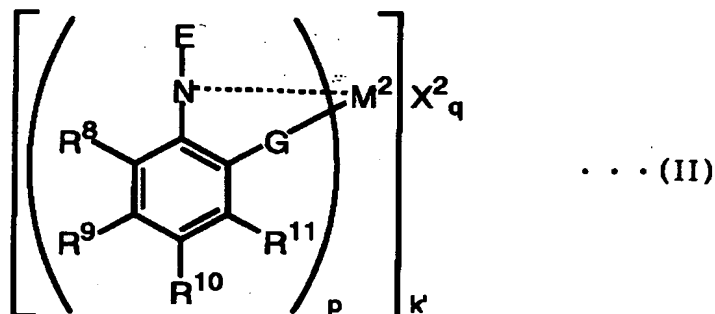


【0008】

(式(I)中、M<sup>1</sup>は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、kは1～6の整数を示し、mは、1～6の整数を示し、Aは酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>6</sup>を有する窒素原子を示し、Dは、窒素原子、リン原子、または結合基-R<sup>7</sup>を有する炭素原子を示し R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上の場合には、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、またいずれか一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成していてもよく、また、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>に含まれるヘテロ原子はM<sup>1</sup>に配位あるいは結合していてもよく、nは、M<sup>1</sup>の価数を満たす数であり、nが1の場合、X<sup>1</sup>は酸素原子であり、nが2以上の場合、X<sup>1</sup>の少なくとも一つは酸素原子でありその他のX<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基から選ばれ、X<sup>1</sup>で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またX<sup>1</sup>で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0009】

【化3】



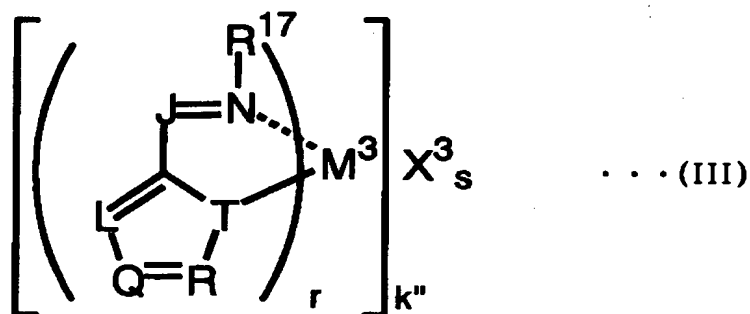
【0010】

(式(II)中、 $M^2$ は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $k'$ は1～6の整数を示し、 $p$ は、1～6の整数を示し、 $G$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基- $R^{12}$ を有する窒素原子を示し、 $E$ は、 $N$ の結合基として、 $-R^{13}$ および $-R^{14}$ 、または $=C(R^{15})R^{16}$ を示し、 $R^8 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、( $R^8$ と $R^{13}$ または $R^8$ と $R^{14}$ が連結して芳香環を形成するものは除く)、また、 $p$ が2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{13}$ 同士、 $R^{14}$ 同士、 $R^{15}$ 同士、 $R^{16}$ 同士は互いに同一でも異なっているもよく、また、 $R^8 \sim R^{16}$ に含まれるヘテロ原子は $M^2$ に配位あるいは結合していてもよく、 $q$ は、 $M^2$ の価数を満たす数であり、 $q$ が1の場合、 $X^2$ は酸素原子であり、 $q$ が2以上の場合、 $X^2$ の少なくとも一つは酸素原子でありその他の $X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基から選ばれ、 $X^2$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、また $X^2$ で示される

複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0011】

【化4】



【0012】

(式 (III) 中、M<sup>3</sup>は周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、k' 'は1～6の整数を示し、rは、1～6の整数を示し、Jは、窒素原子、リン原子、または置換基-R<sup>18</sup>を有する炭素原子を示し、Tは、窒素原子、またはリン原子を示し、Lは、窒素原子、リン原子、または結合基-R<sup>19</sup>を有する炭素原子を示し、Qは、窒素原子、リン原子、または結合基-R<sup>20</sup>を有する炭素原子を示し、Rは、窒素原子、リン原子、または結合基-R<sup>21</sup>を有する炭素原子を示し、R<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、rが2以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれるR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、R<sup>17</sup>同士、R<sup>18</sup>同士、R<sup>19</sup>同士、R<sup>20</sup>同士、R<sup>21</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、またR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>はM<sup>3</sup>に配位あるいは結合していてもよく、sは、M<sup>3</sup>の価数を満たす数であり、sが1の場合、X<sup>3</sup>は酸素原子であり、sが2以上の場合、X<sup>3</sup>の少なくとも一つは酸素原子でありその他のX<sup>3</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ま

たはスズ含有基から選ばれ、 $X^3$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X^3$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【 0 0 1 3 】

本発明の他の態様に係るオレフィン重合触媒は、上記（A）遷移金属化合物、（B）ルイス酸、および（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物、から得られることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

このようなオレフィン重合触媒としては、例えば上記（A）遷移金属化合物、および（B）ルイス酸と、（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物との接触物からなるものがある。

【 0 0 1 5 】

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合触媒は、上記（A）遷移金属化合物、（B）ルイス酸、（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物、および（D）上記酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）と反応して、該酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）を上記遷移金属化合物（A）に対して不活性化しうる不活性化化合物、から得られることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

このようなオレフィン重合触媒としては、例えば

上記（A）遷移金属化合物と、（B）ルイス酸と、（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物と、（D）不活性化化合物との接触物であって、（A）遷移金属化合物と（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物とを接触させる前に、（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物と（D）不活性化化合物とを接触させて得られたもの、

上記（A）遷移金属化合物、

および

上記（B）ルイス酸と、（C）酸素含有化合物または窒素含有化合物と、上記（D）不活性化化合物との接触物からなるものがある。

【0017】

上記 (B) ルイス酸としては、例えば下記 (b-1) ないし (b-4)

(b-1)  $CdCl_2$  型または  $CdI_2$  型の層状結晶構造を有するイオン結合性化合物

(b-2) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物

(b-3) ヘテロポリ化合物

(b-4) ハロゲン化ランタノイド化合物

から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0018】

上記 (B) ルイス酸として具体的には、例えばマグネシウムのハロゲン化合物、マンガンのハロゲン化合物、鉄のハロゲン化合物、コバルトのハロゲン化合物およびニッケルのハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化合物が挙げられる。

このような (B) ルイス酸は、液状物から析出されたものであることが好ましい。

【0019】

上記 (D) 不活性化化合物としては、例えば有機アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物およびハロゲン化シラン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記いずれかのオレフィン重合触媒、および必要に応じて (E) 有機アルミニウム化合物の存在下にオレフィンを単独重合または共重合させることを特徴としている。

【0020】

このようなオレフィン重合触媒およびオレフィン重合体の製造方法は、高いオレフィン重合活性を示し、かつ、長時間の重合においても高い活性を持続することが可能である。

【0021】

以下、本発明に係るオレフィン重合触媒およびこの触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【 0 0 2 2 】

オレフィン重合触媒

本発明に係るオレフィン重合触媒は、(A) 下記一般式 (I)、(II) または (III) で表される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸とを含んでいる。

【 0 0 2 3 】

本発明の他の態様に係るオレフィン重合触媒は、(A) 下記一般式 (I)、(II) または (III) で表される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸、および (C) 酸素含有化合物または窒素含有化合物から得られる。

【 0 0 2 4 】

また本発明の他の態様に係るオレフィン重合触媒は、(A) 下記一般式 (I)、(II) または (III) で表される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸、(C) 酸素含有化合物または窒素含有化合物、および (D) 上記酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) と反応して、該酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) を上記遷移金属化合物 (A) に対して不活性化しうる不活性化化合物、から得られる。

【 0 0 2 5 】

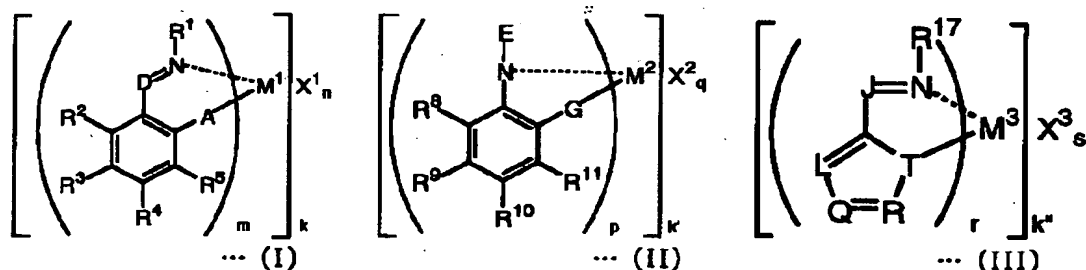
まず、本発明に係るオレフィン重合触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物は、一般式 (I)、(II) または (III) で表される化合物である。これらの遷移金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 6 】

【化5】



【0027】

(なお、ここで  $N \cdots M^1$ 、 $N \cdots M^2$  および  $N \cdots M^3$  は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

式 (I) 中の  $M^1$ 、式 (II) 中の  $M^2$  および式 (III) 中の  $M^3$  は互いに同一でも異なってもよく、周期表第 3～11 族の遷移金属原子 (第 3 族にはランタノイドも含まれる。) を示し、好ましくは第 3～6 族および第 8～10 族の遷移金属原子であり、より好ましくは第 4 族、第 5 族または第 6 族の遷移金属原子であり、特に好ましくは第 4 族または第 5 族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルである。

式 (I) 中の  $m$ 、式 (II) 中の  $p$  および式 (III) 中の  $r$  は互いに同一でも異なってもよく、1～6 の整数であり、好ましくは 1～4 の整数であり、より好ましくは 1～3 の整数であり、特に好ましくは 1～2 の整数である。

式 (I) 中の  $A$  は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または置換基  $-R^6$  を有する窒素原子 ( $-N(R^6)-$ ) を示し、好ましくは酸素原子または窒素原子である。

式 (I) 中の  $D$  は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^7$  を有する炭素原子 (



$-N(R^7)-$  を示し、好ましくは置換基  $-R^7$  を有する炭素原子である。

式 (I) 中の  $R^1 \sim R^7$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

#### 【0028】

式 (II) 中の G は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、置換基  $-R^{12}$  を有する窒素原子 ( $-N(R^{12})-$ ) を示し、好ましくは酸素原子である。

式 (II) 中の E はいずれも N に結合する  $-R^{13}$  および  $-R^{14}$ 、または  $=C(R^{15})R^{16}$  を示す。

式 (II) 中の  $R^8 \sim R^{16}$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

#### 【0029】

式 (III) 中の J は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{18}$  を有する炭素原子を示し、好ましくは置換基  $-R^{18}$  を有する炭素原子である。

式 (III) 中の T は窒素原子またはリン原子を示し、好ましくは窒素原子である。

式 (III) 中の L は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{19}$  を有する炭素原子を示し、好ましくは置換基  $-R^{19}$  を有する炭素原子である。

式 (III) 中の Q は、窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{20}$  を有する炭素原子を示し、好ましくは置換基  $-R^{20}$  を有する炭素原子である。

式 (III) 中の R は、窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{21}$  を有する炭素原子を示し、好ましくは置換基  $-R^{21}$  を有する炭素原子である。

式 (III) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ

含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

式 (I) において  $m$  が 2 以上の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士、 $R^7$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。また、 $m$  が 2 以上の場合には  $R^1 \sim R^7$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

式 (II) において  $p$  が 2 以上の場合には  $R^8$  同士、 $R^9$  同士、 $R^{10}$  同士、 $R^{11}$  同士、 $R^{12}$  同士、 $R^{13}$  同士、 $R^{14}$  同士、 $R^{15}$  同士、 $R^{16}$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。また  $p$  が 2 以上の場合には、 $R^8 \sim R^{16}$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

式 (III) において  $r$  が 2 以上の場合には  $R^{17}$  同士、 $R^{18}$  同士、 $R^{19}$  同士、 $R^{20}$  同士、 $R^{21}$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。また  $r$  が 2 以上の場合には  $R^{17} \sim R^{21}$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

## 【 0 0 3 1 】

$R^1 \sim R^{21}$  が示すハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

$R^1 \sim R^{21}$  が示す炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、 $n$ -ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；

エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30、好ましくは 3 ～ 20 の環状飽和炭化水素基；

シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数 5 ～ 30

の環状不飽和炭化水素基；

フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；

トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0032】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

さらにまた上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基などで置換されていてもよい。

#### 【0033】

このように炭化水素基は、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基などで置換

されていてもよいが、この場合、酸素含有基などの置換基は、その基を特徴づける原子団が、式 (I) の N または D 中の炭素原子、式 (II) の E 中の炭素原子、式 (III) の J、L、Q、T または R 中の炭素原子に直接結合しないことが望ましい。

これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数 1~30、好ましくは 1~20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数 6~30、好ましくは 6~20 のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1~30、好ましくは 1~20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数 6~30、好ましくは 6~20 のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が 1~5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

#### 【0034】

$R^1 \sim R^7$  は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもでき、 $R^8 \sim R^{16}$  は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもでき、 $R^{17} \sim R^{21}$  は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもある。このような環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および上記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基などが挙げられる。

#### 【0035】

$R^1 \sim R^{21}$  が示す酸素含有基は、基中に酸素原子を 1~5 個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばアルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水

物基などが挙げられ、アルコキシ基、アリーロキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基などが好ましい。なお酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0036】

$R^1 \sim R^{21}$ が示す窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、シアノ基が好ましい。なお、窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0037】

ホウ素含有基は、基中に1～5個のホウ素原子を含む基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えばボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基が挙げられ、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の炭化水素基が1～2個置換したボリル基または1～3個置換したボレート基が好ましい。炭化水素基が2個以上置換している場合には、各炭化水素は同一でも異なってもよい。

## 【0038】

$R^1 \sim R^{21}$ が示すイオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基が好ましい。なおイオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは

1～20の範囲にあることが望ましい。

【0039】

$R^1 \sim R^{21}$ が示すリン含有基は、基中に1～5のリン原子を含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばホスフィノ基、ホスホリル基、ホスホチオイル基、ホスホノ基などが挙げられる。

【0040】

$R^1 \sim R^{21}$ が示すヘテロ環式化合物残基は、基の中にヘテロ原子を1～5個含む環状の基であり、ヘテロ原子としてはO、N、S、P、Bなどが挙げられる。環としては例えば4～7員環の単環および多環、好ましくは5～6員環の単環および多環が挙げられる。具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基；フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基；チオフエンなどの含イオウ化合物の残基など、およびこれらの残基に、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0041】

$R^1 \sim R^{21}$ が示すケイ素含有基は、基中に1～5のケイ素原子を含有する基であり、例えば炭化水素置換シリル基などのシリル基、炭化水素置換シロキシ基などのシロキシ基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にある

ことが望ましい。

$R^1 \sim R^{21}$  が示すゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、上記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

#### 【0042】

次に上記で説明した  $R^1 \sim R^{21}$  の例について、より具体的に説明する。

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、*p*-クロロベンゾイル、*p*-メトキシベンゾイルなどが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

#### 【0043】

窒素含有基のうち、アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが好ましく例示される。

#### 【0044】

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオなどが、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどが、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

## 【0045】

スルフォネート基としては、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどが、スルフィネート基としてはメチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどが挙げられる。

## 【0046】

リン含有基のうち、ホスフィノ基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられ、ホスホリル基としては、メチルホスホリル、イソプロピルホスホリル、フェニルホスホリルなどが挙げられ、ホスホチオイル基としては、メチルホスホチオイル、イソプロピルホスホチオイル、フェニルホスホチオイルなどが挙げられ、ホスホノ基としては、リン酸ジメチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジフェニルなどのリン酸エステル基、リン酸基などが挙げられる。

## 【0047】

式 (I) 中の  $n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には 0～5、好ましくは 0～4、より好ましくは 0～3 の整数である。

式 (II) 中の  $q$  は、 $M^2$  の価数を満たす数であり、具体的には 0～5、好ましくは 0～4、より好ましくは 0～3 の整数である。

式 (III) 中の  $r$  は、 $M^3$  の価数を満たす数であり、具体的には 0～5、好ましくは 0～4、より好ましくは 0～3 の整数である。

## 【0048】

式 (I) において  $n$  が 1 の場合には、 $X^1$  は酸素原子であり、式 (II) において  $q$  が 1 の場合には、 $X^2$  は酸素原子であり、式 (III) において  $s$  が 1 の場合には、 $X^3$  は酸素原子である。

式 (I) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^1$  の少なくとも一つは酸素原子であ



り、その他は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示し、式 (II) において  $q$  が 2 以上の場合には、 $X^2$  の少なくとも一つは酸素原子でありその他は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示し、式 (III) において  $s$  が 2 以上の場合には、 $X^3$  の少なくとも一つは酸素原子でありその他は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示す。

## 【0049】

なお式 (I) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^1$  で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、式 (II) において  $q$  が 2 以上の場合には、 $X^2$  で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、式 (III) において  $s$  が 2 以上の場合には、 $X^3$  で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよい。

また式 (I) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^1$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、式 (II) において  $q$  が 2 以上の場合には、 $X^2$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、式 (III) において  $s$  が 2 以上の場合には、 $X^3$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【0050】

$X^1 \sim X^3$  が示すハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

$X^1 \sim X^3$  が示す炭化水素基としては、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様の

ものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、この炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

#### 【0051】

$X^1 \sim X^3$ が示す酸素含有基としては、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

#### 【0052】

$X^1 \sim X^3$ が示す窒素含有基として具体的には、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

#### 【0053】

$X^1 \sim X^3$ が示すホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられる。

## 【0054】

$X^1 \sim X^3$ が示すイオウ含有基としては、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

## 【0055】

$X^1 \sim X^3$ が示すリン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

## 【0056】

$X^1 \sim X^3$ が示すハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられる。

## 【0057】

$X^1 \sim X^3$ が示すヘテロ環式化合物残基としては、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0058】

$X^1 \sim X^3$ が示すケイ素含有基として具体的には、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、

トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

## 【0059】

$X^1 \sim X^3$ が示すアルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられる。

$X^1 \sim X^3$ が示すゲルマニウム含有基として具体的には、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

$X^1 \sim X^3$ が示すスズ含有基として具体的には、上記 $R^1 \sim R^{21}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0060】

以下に、上記一般式（I）、（II）または（III）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

なお、下記具体例においてMは遷移金属原子であり、例えばSc（III）、Ti（III）、Ti（IV）、Zr（III）、Zr（IV）、Hf（IV）、V（III）、V（IV）、V（V）、Nb（V）、Ta（V）、Fe（II）、Fe（III）、Co（II）、Co（III）、Rh（II）、Rh（III）、Rh（IV）、Cr（III）、Ni（II）、Pd（II）を示す。これらのなかでは特に、Ti（IV）、Zr（IV）、Hf（IV）、V（III）、V（IV）、V（V）、Nb（V）、Ta（V）が好ましい。

また下記具体例においてXは、例えばCl、Brなどのハロゲン、または酸素原子、またはメチルなどのアルキル基を示す。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

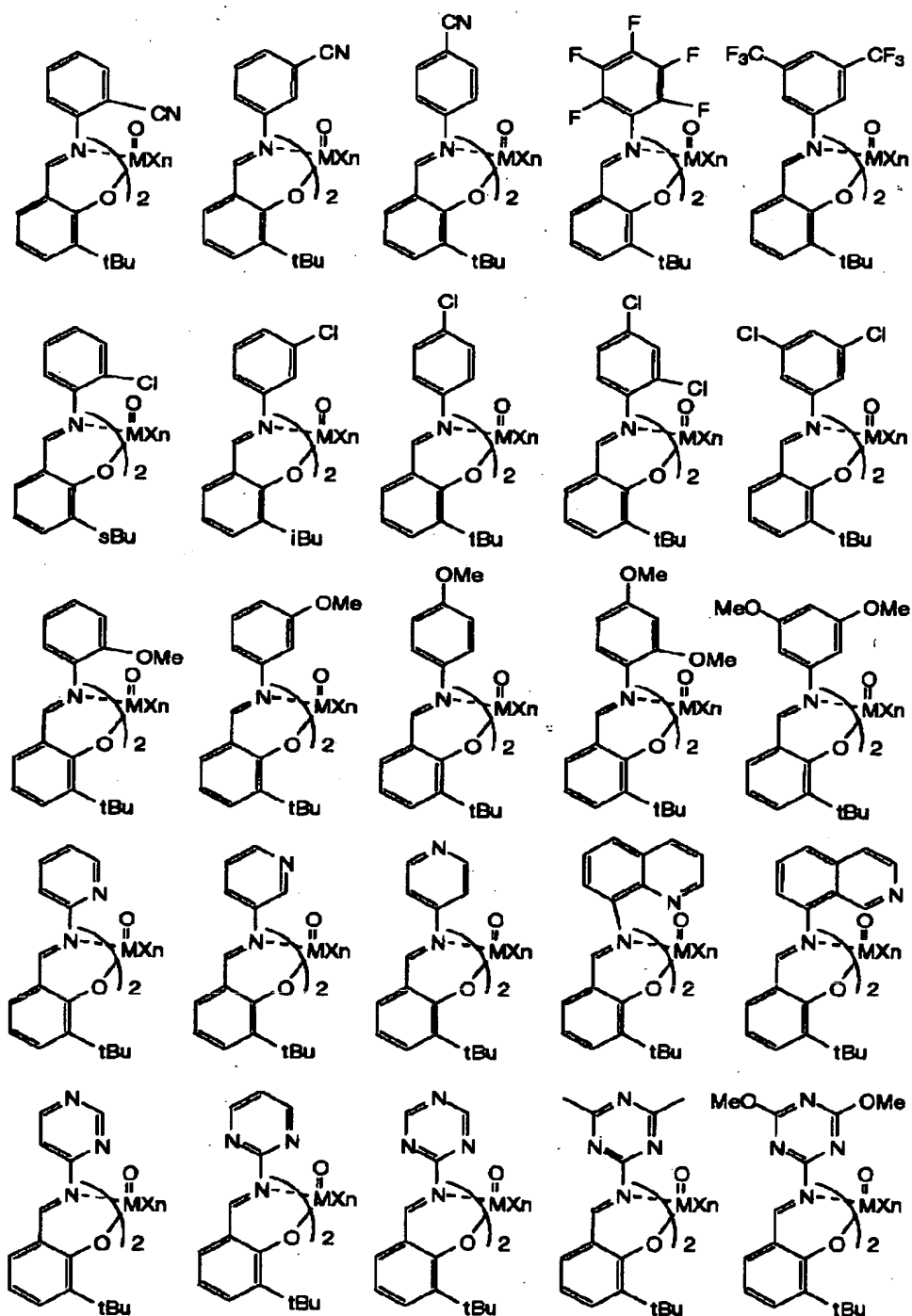
## 【0061】

nは金属Mの価数により決定される。例えば、1種のモノアニオン種が金属に結合し、かつ1つの酸素原子が二重結合を介して金属に結合している場合、3価金属では $n=0$ 、4価金属では $n=1$ 、5価金属では $n=2$ になり、例えば金属がV（III）の場合は $n=0$ であり、Ti（IV）またはZr（IV）またはV（IV）の

場合は  $n = 1$  であり、 $V(V)$  の場合は  $n = 2$  であり、例えば、2 種のモノアニオン種が金属に結合し、かつ 1 つの酸素原子が二重結合を介して金属に結合している場合、4 価金属では  $n = 0$ 、5 価金属では  $n = 1$  になり、例えば金属が  $Ti(IV)$  または  $Zr(IV)$  または  $V(IV)$  の場合は  $n = 0$  であり、 $V(V)$  の場合は  $n = 1$  であり、例えば 1 種のモノアニオン種が金属に結合し、かつ 1 つの酸素原子が単結合を介して金属に結合している場合、2 価金属では  $n = 0$ 、3 価金属では  $n = 1$ 、4 価金属では  $n = 2$ 、5 価金属では  $n = 3$  になり、例えば金属が  $V(II)$  の場合は  $n = 1$  であり、 $Ti(IV)$  または  $Zr(IV)$  または  $V(IV)$  の場合は  $n = 2$  であり、 $V(V)$  の場合は  $n = 3$  である。

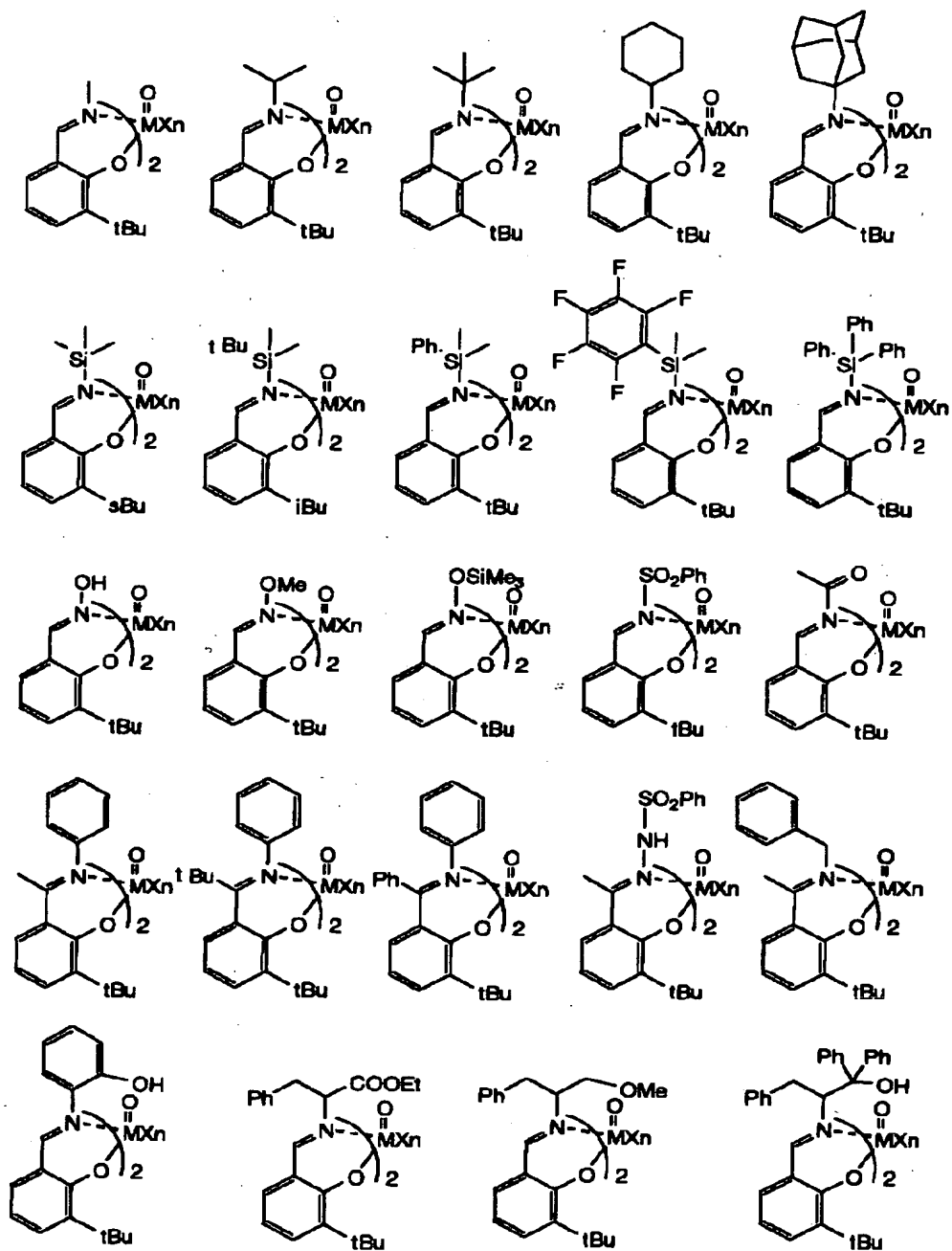
【0062】

【化6】



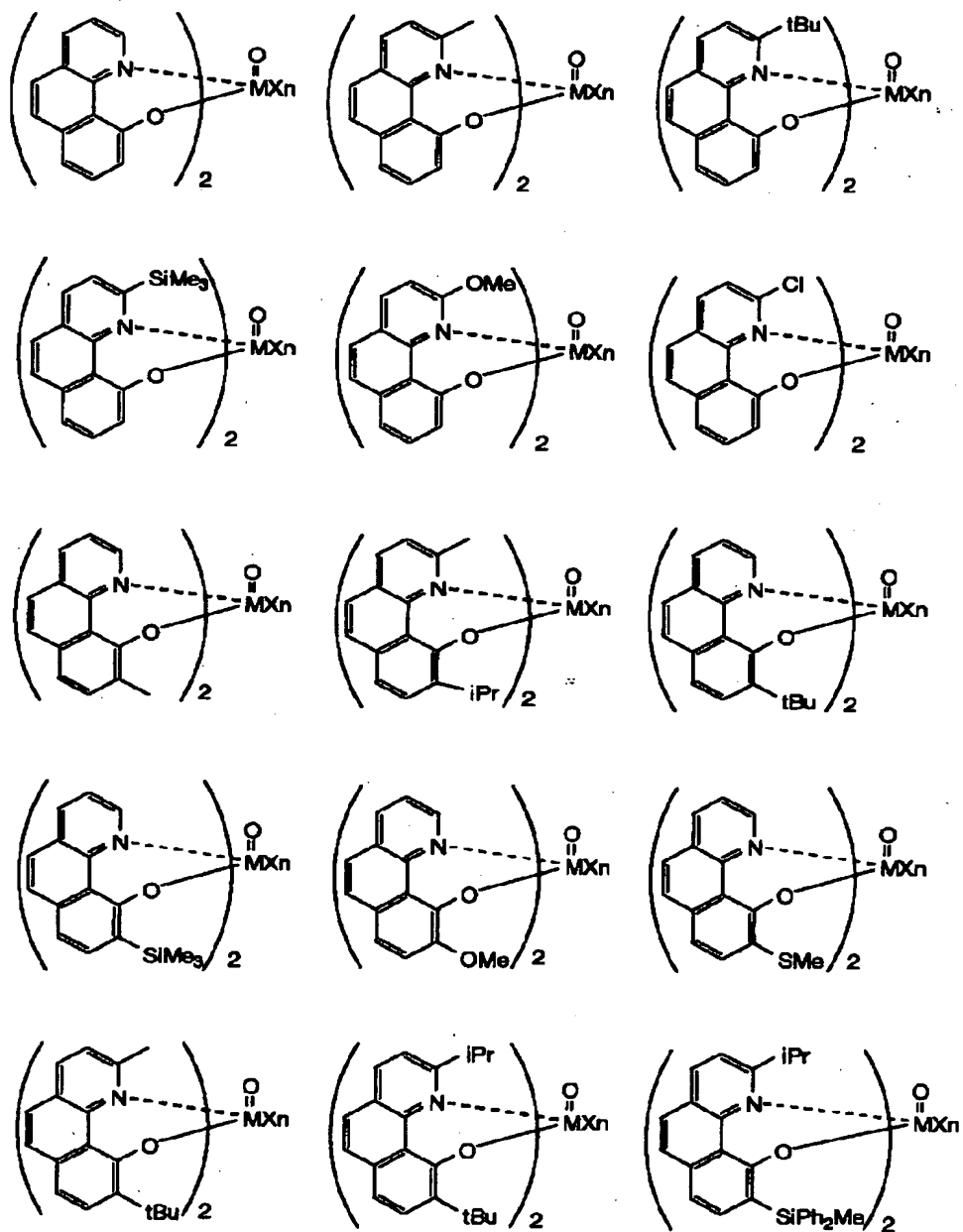
【0063】

【化7】



【0064】

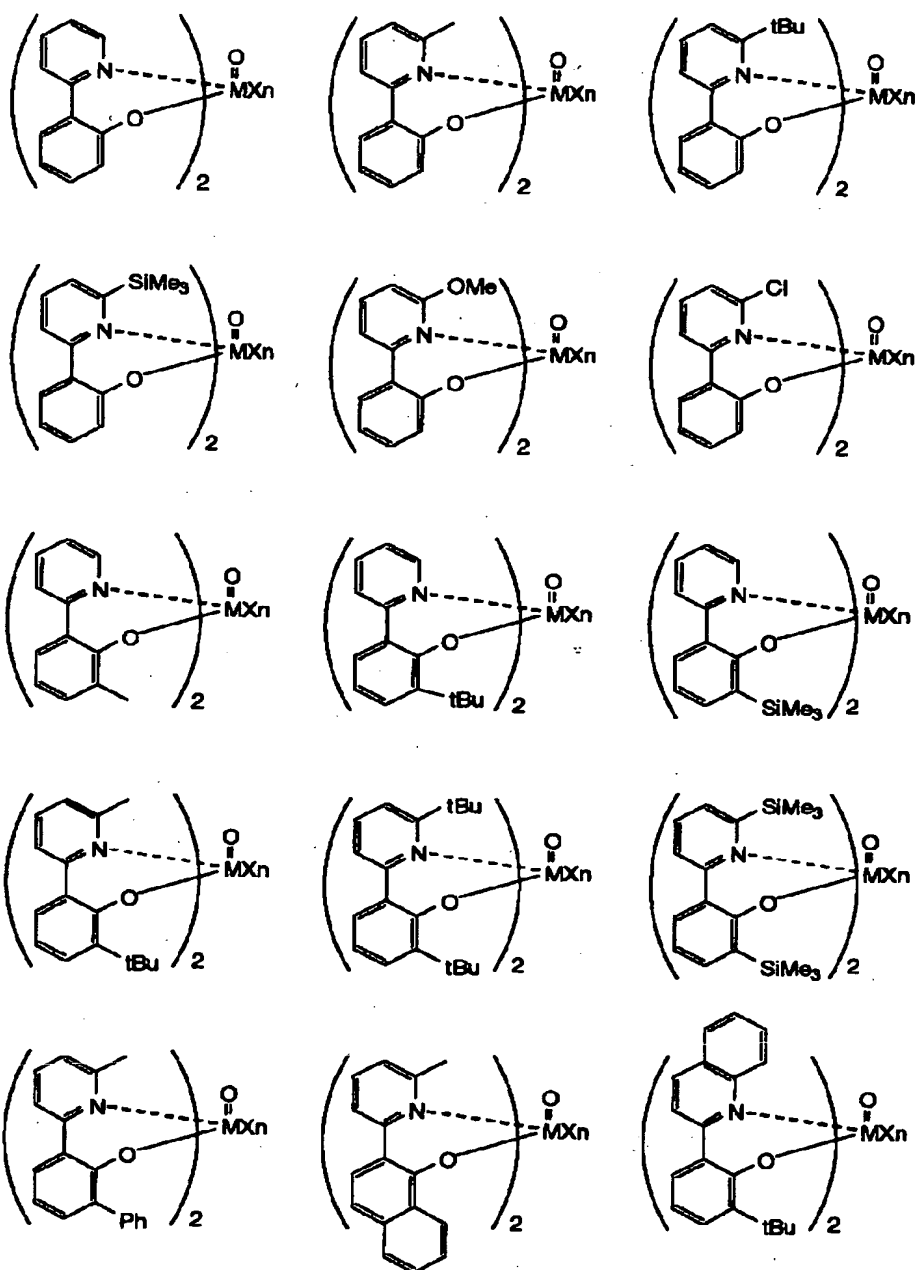
【化 8】



【0065】

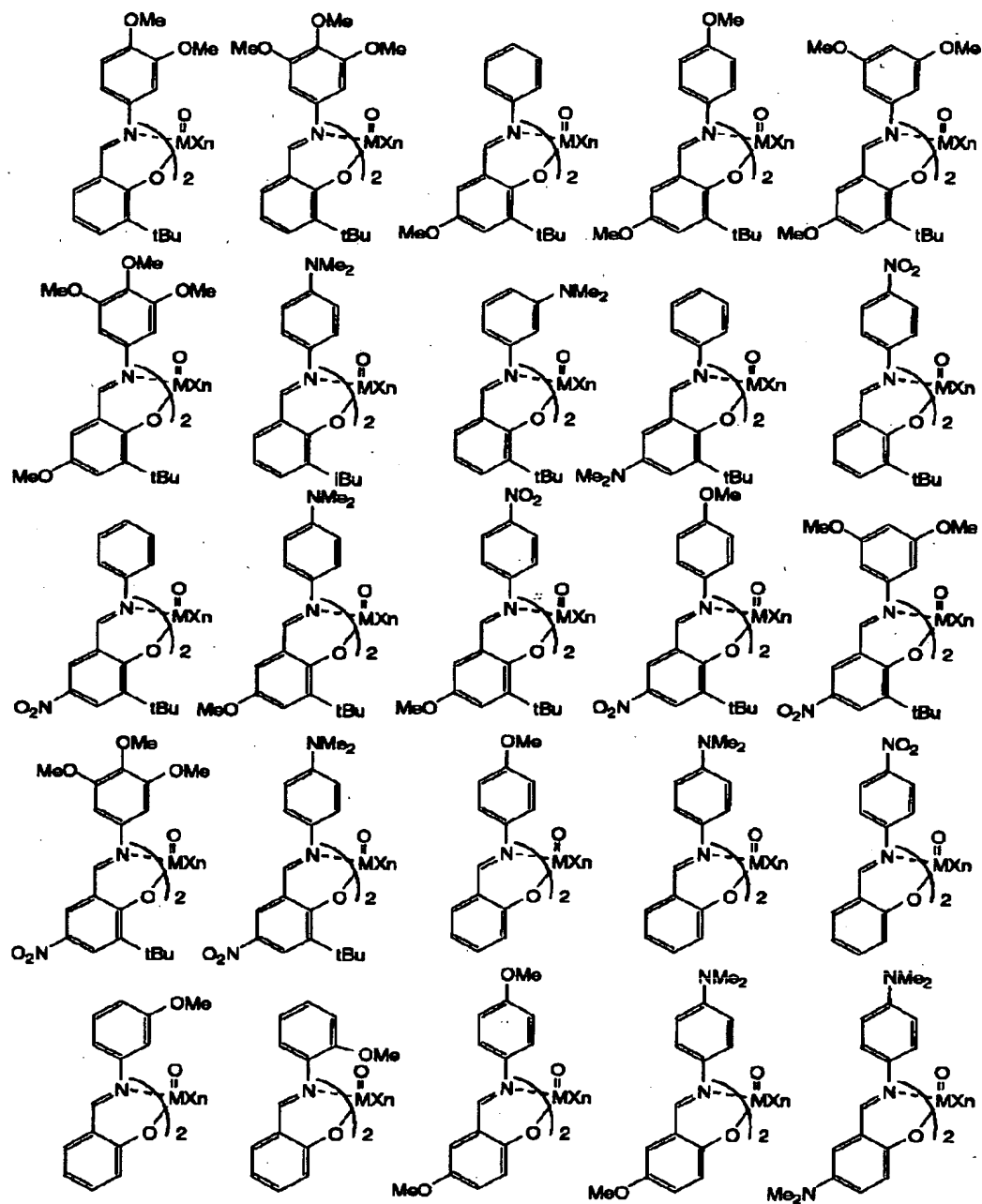


【化 9】



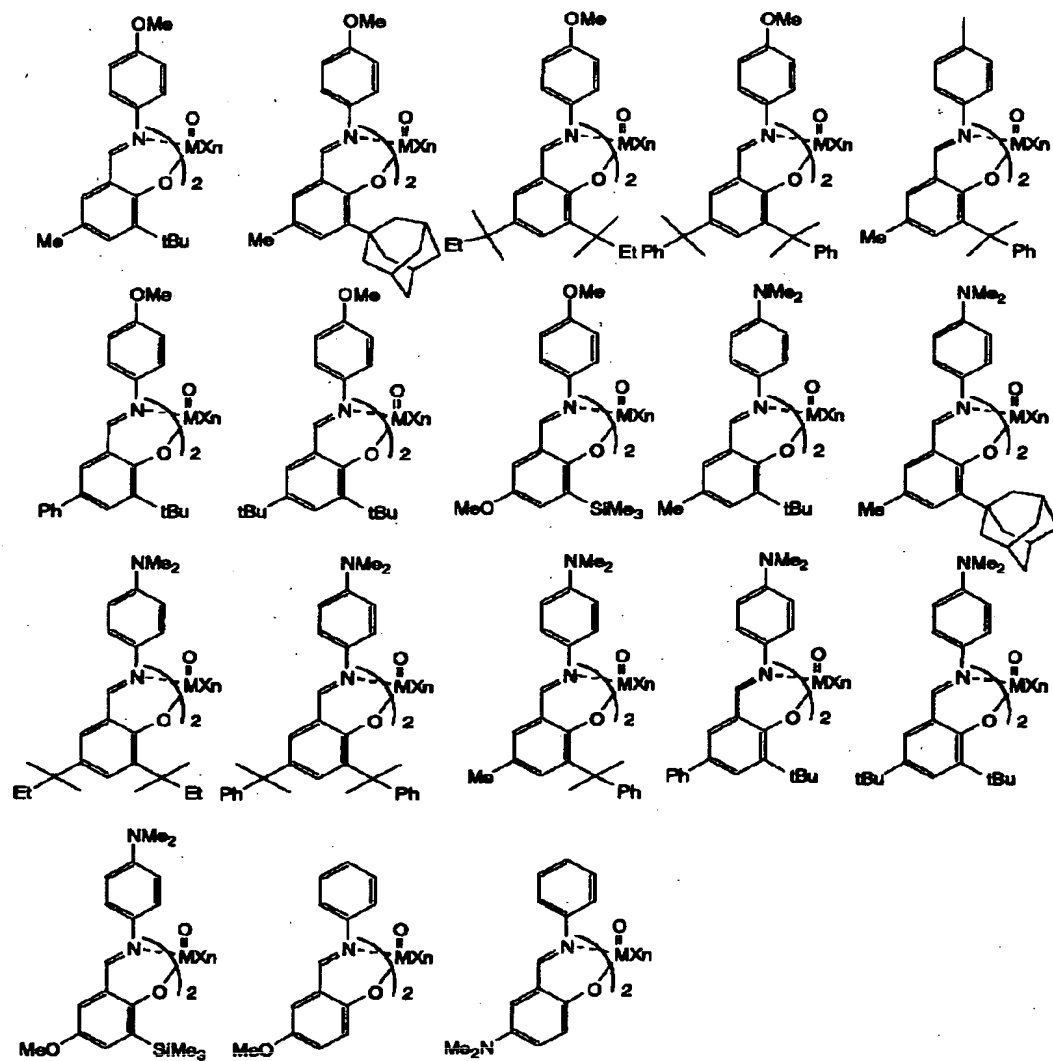
【0066】

【化 10】



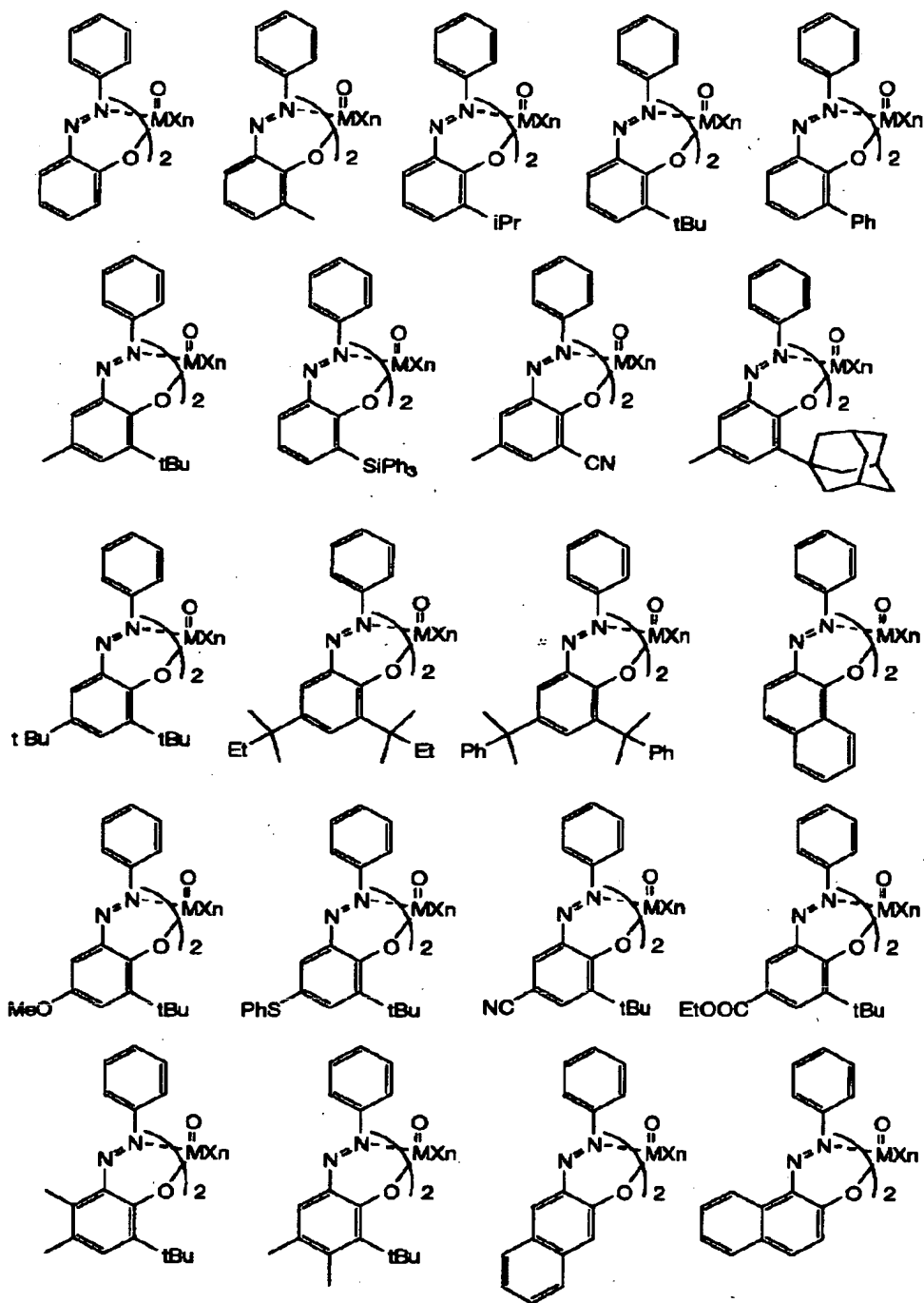
【0067】

【化 11】



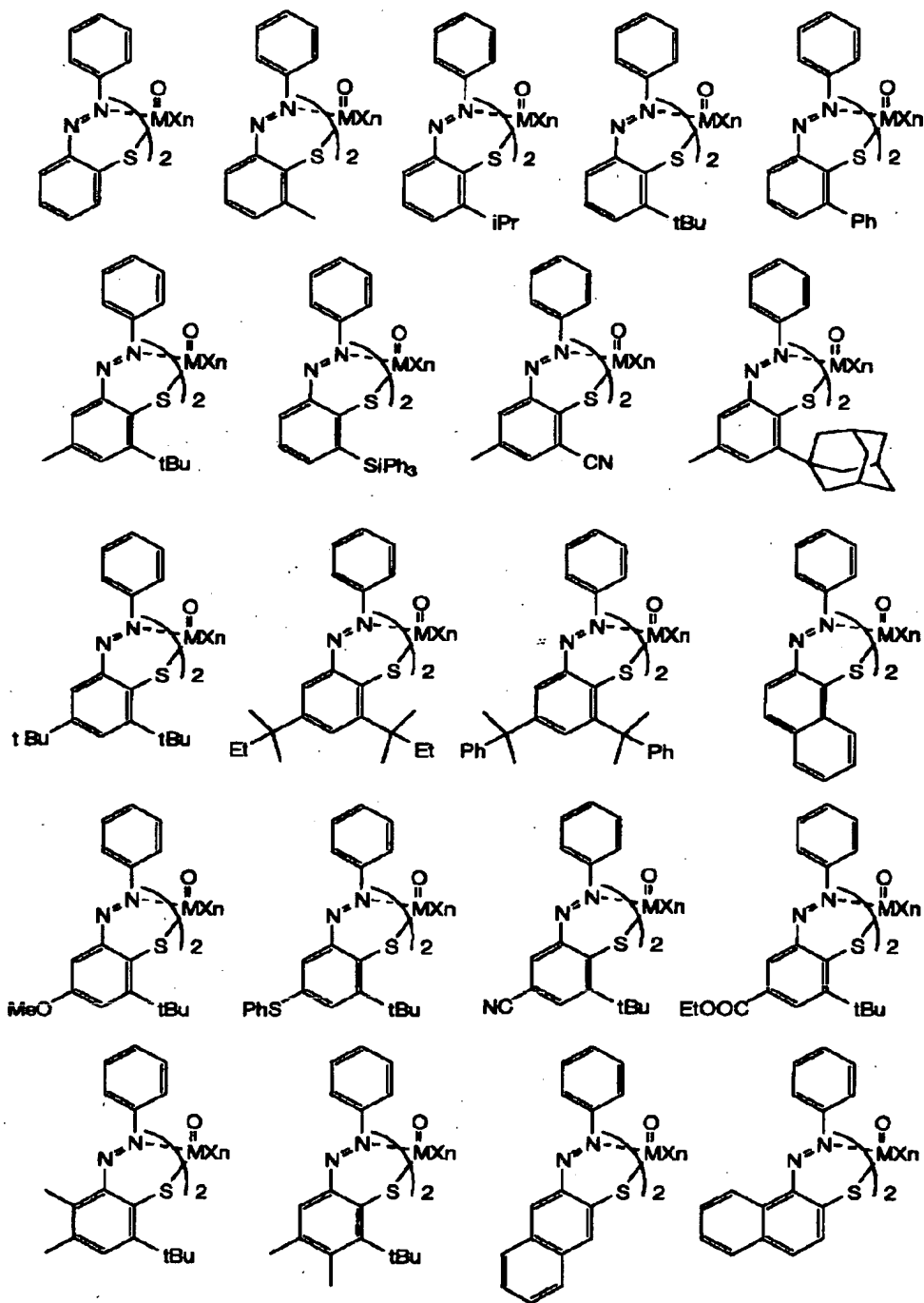
【0068】

【化 12】



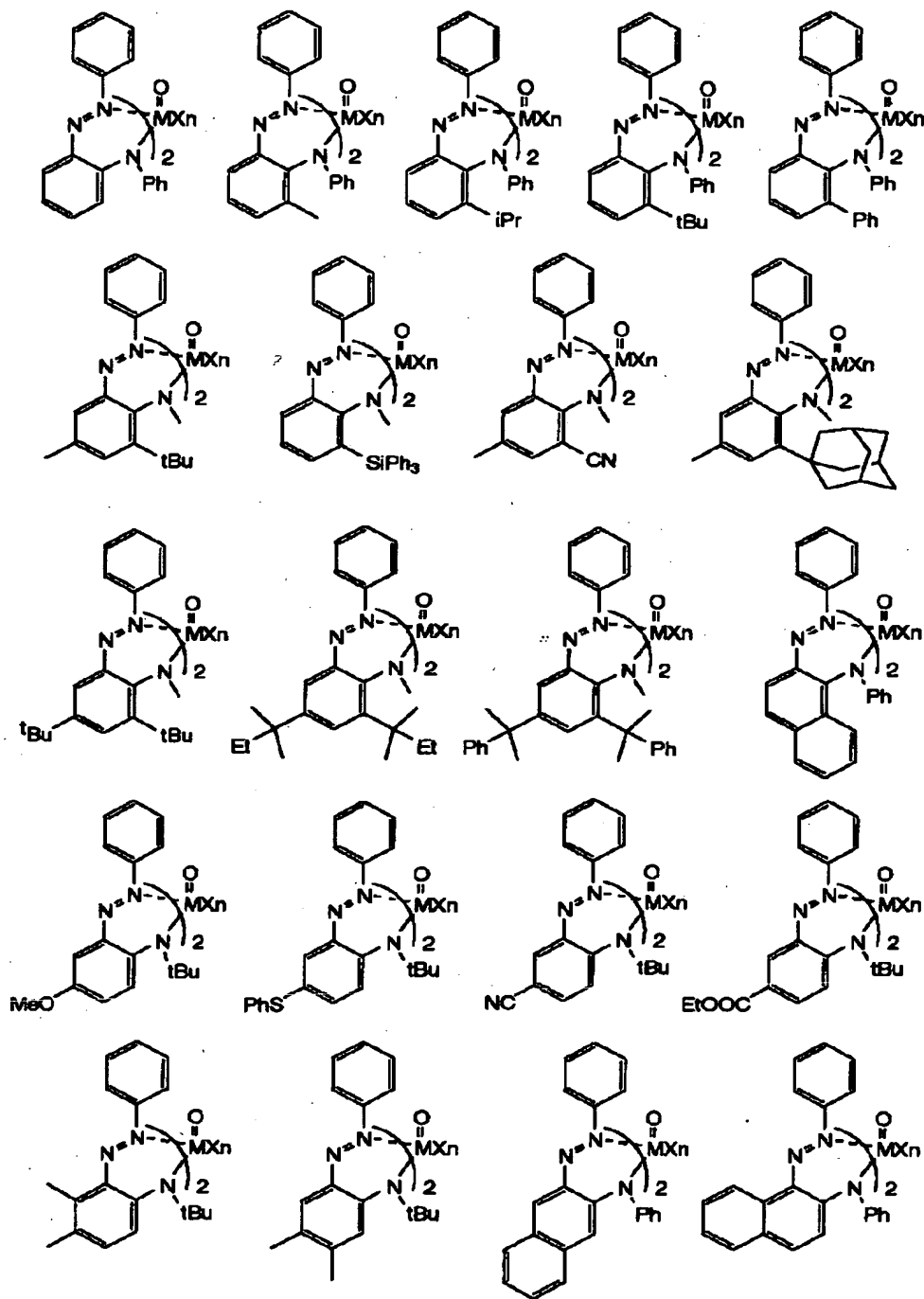
【0069】

【化 13】



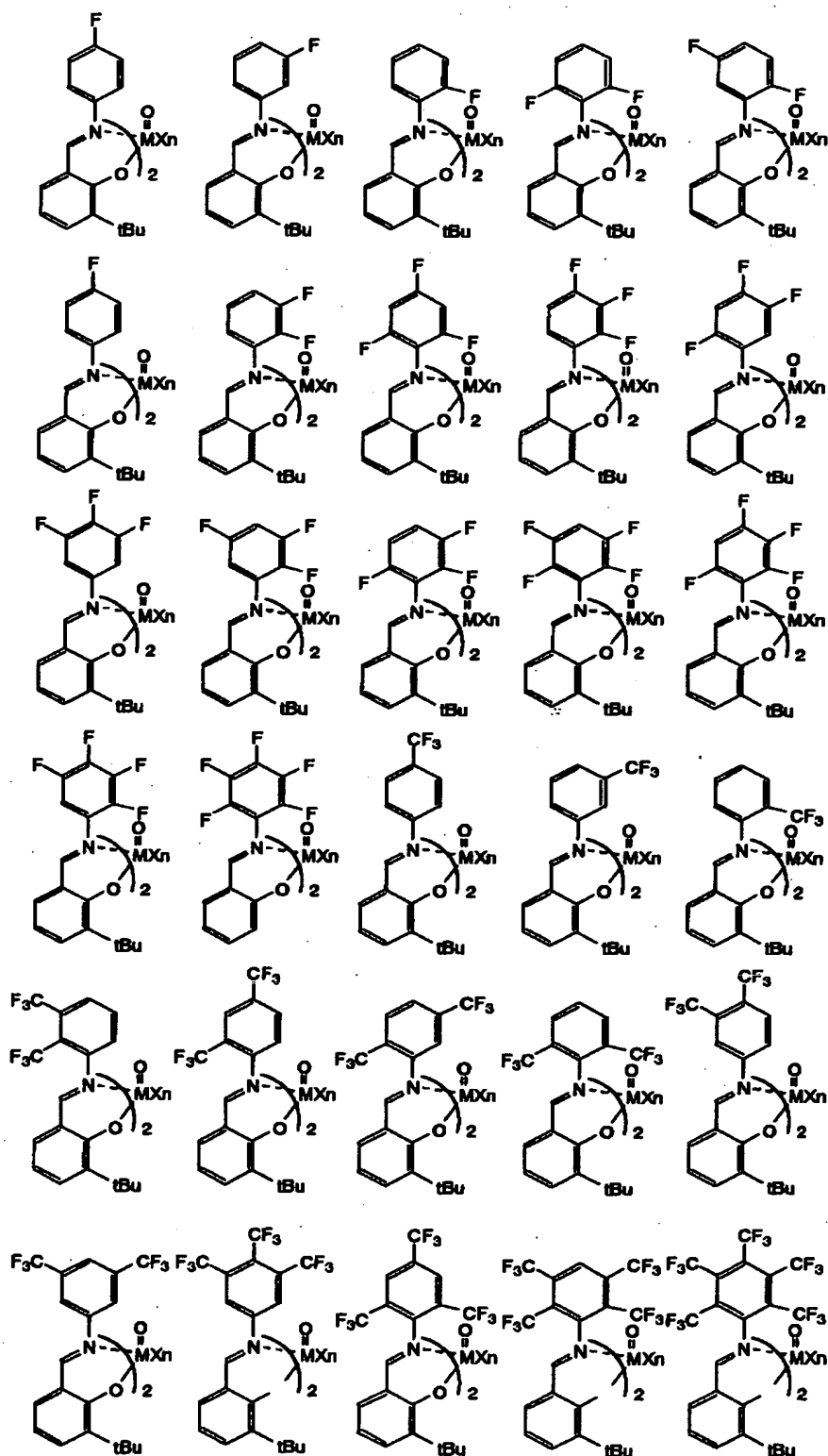
【0070】

【化 14】



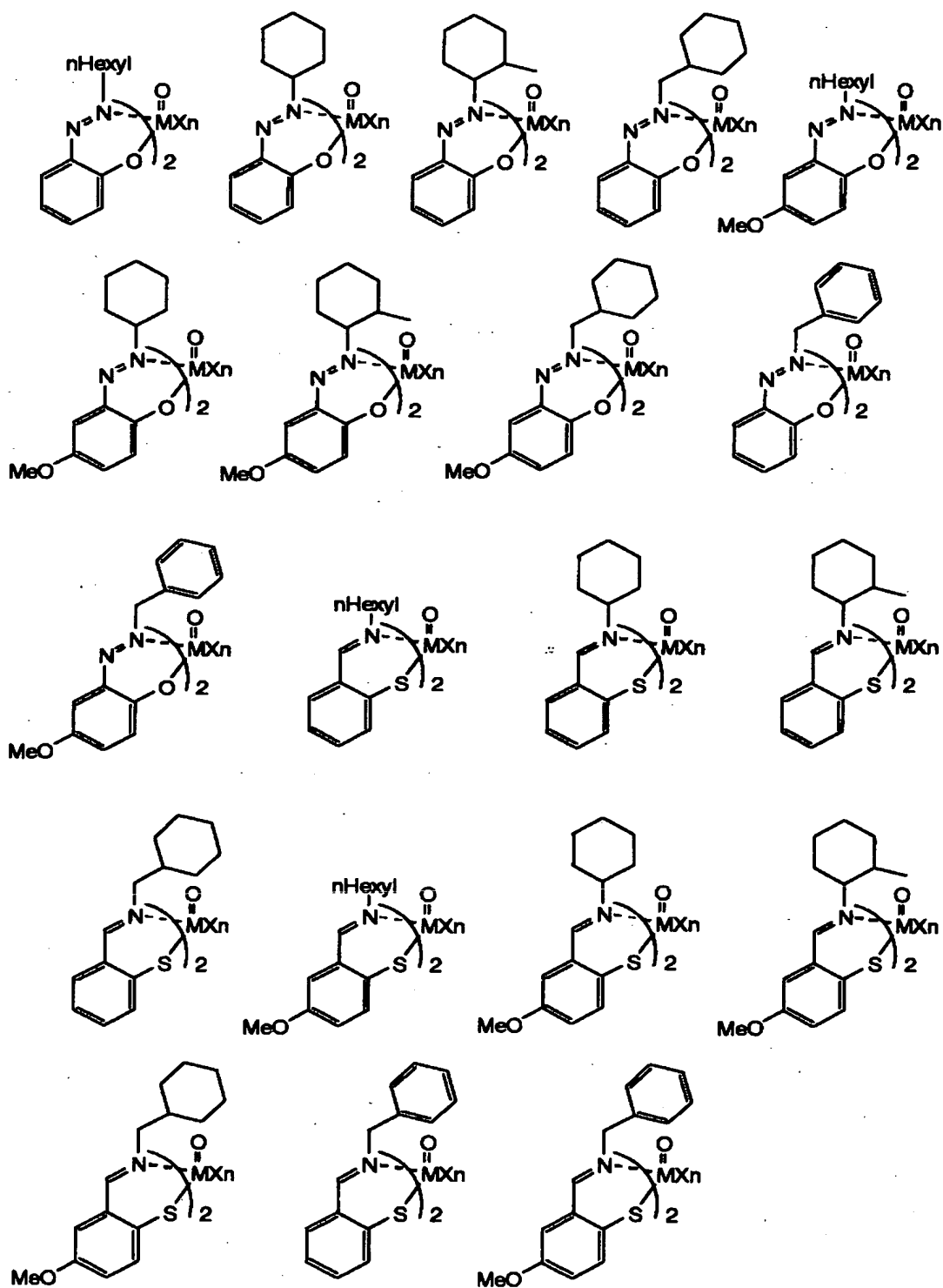
【0071】

【化 15】



【0072】

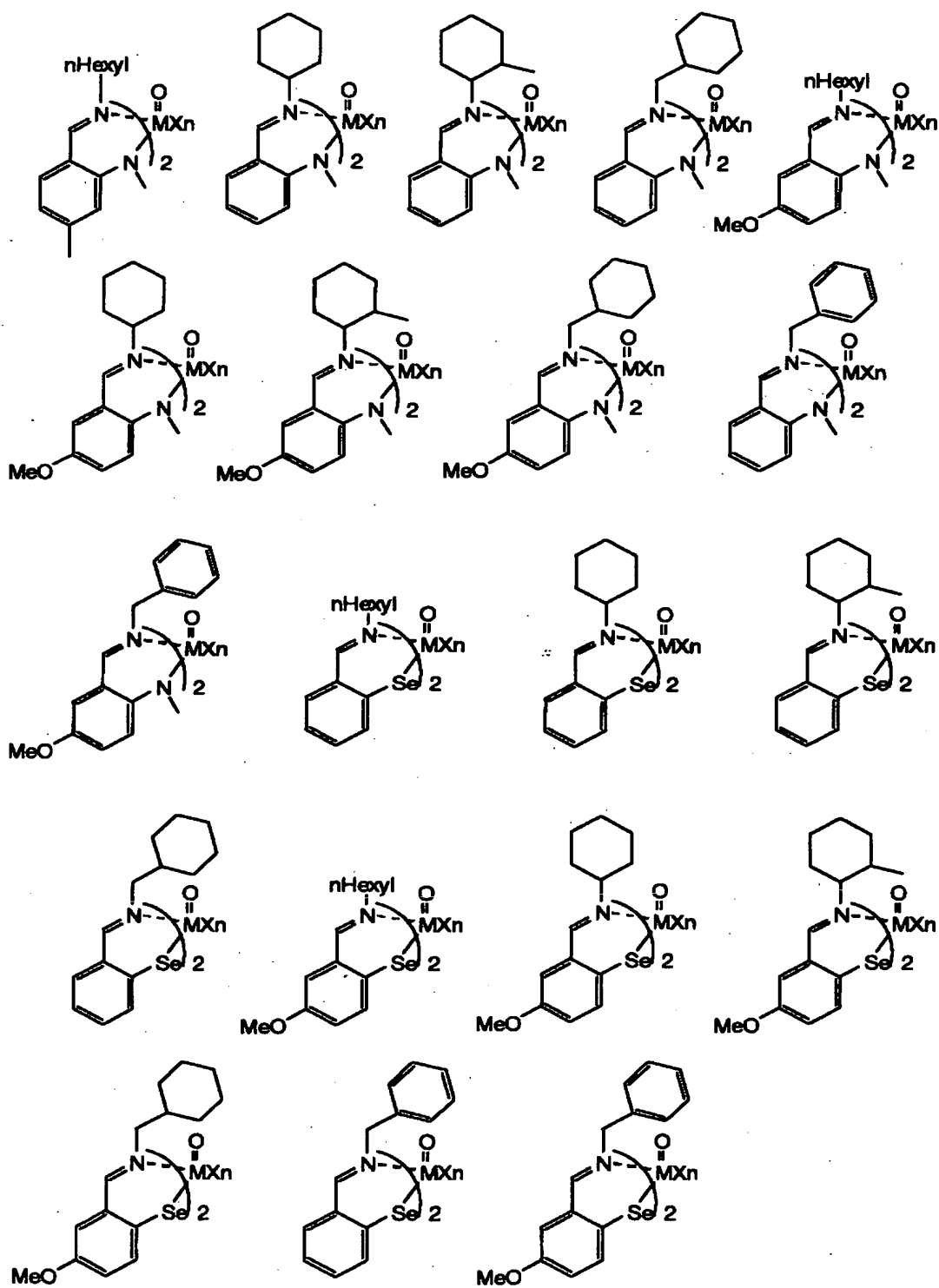
【化 16】



【0073】

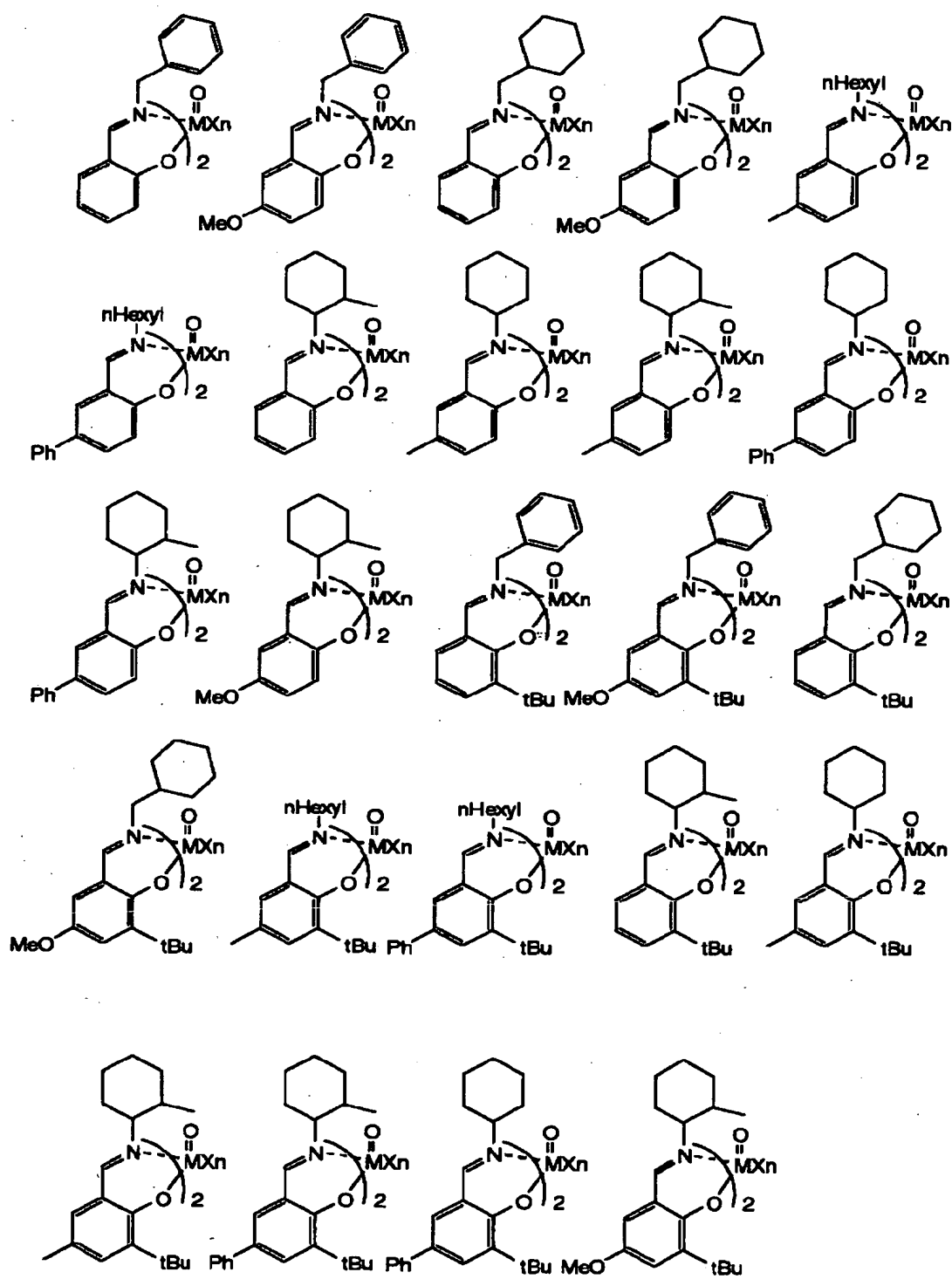


【化 17】



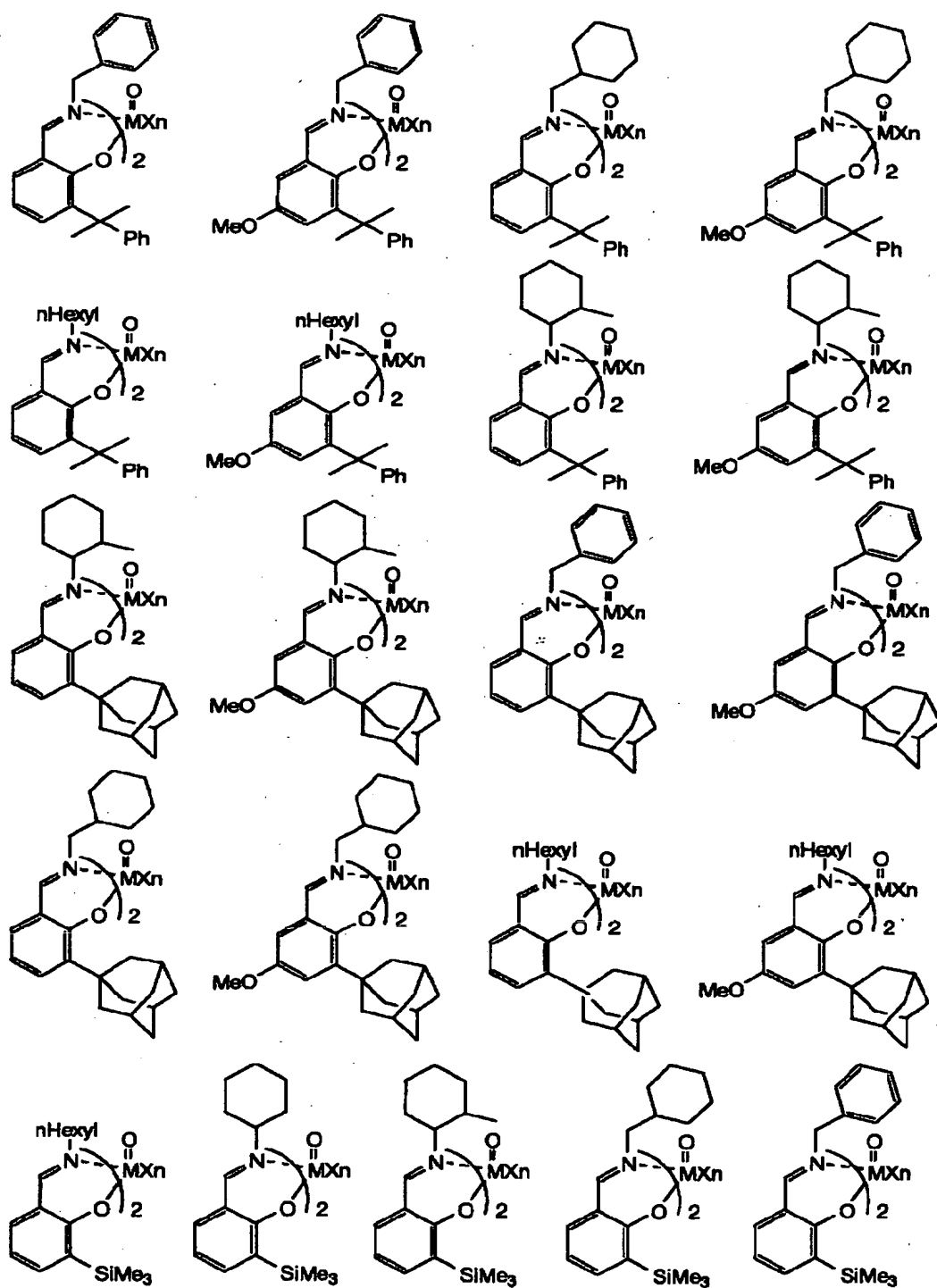
【0074】

【化 18】



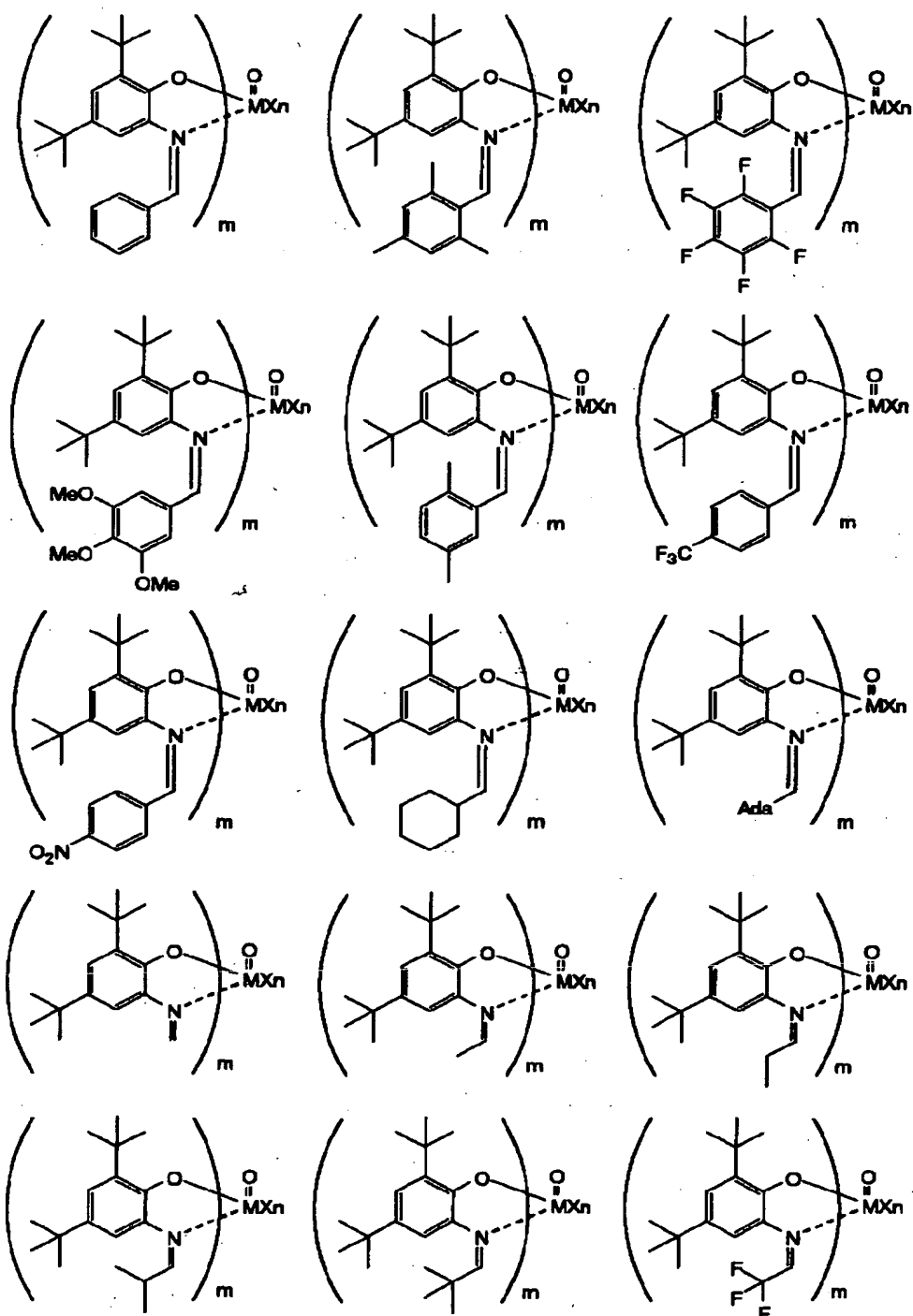
【0075】

【化 19】



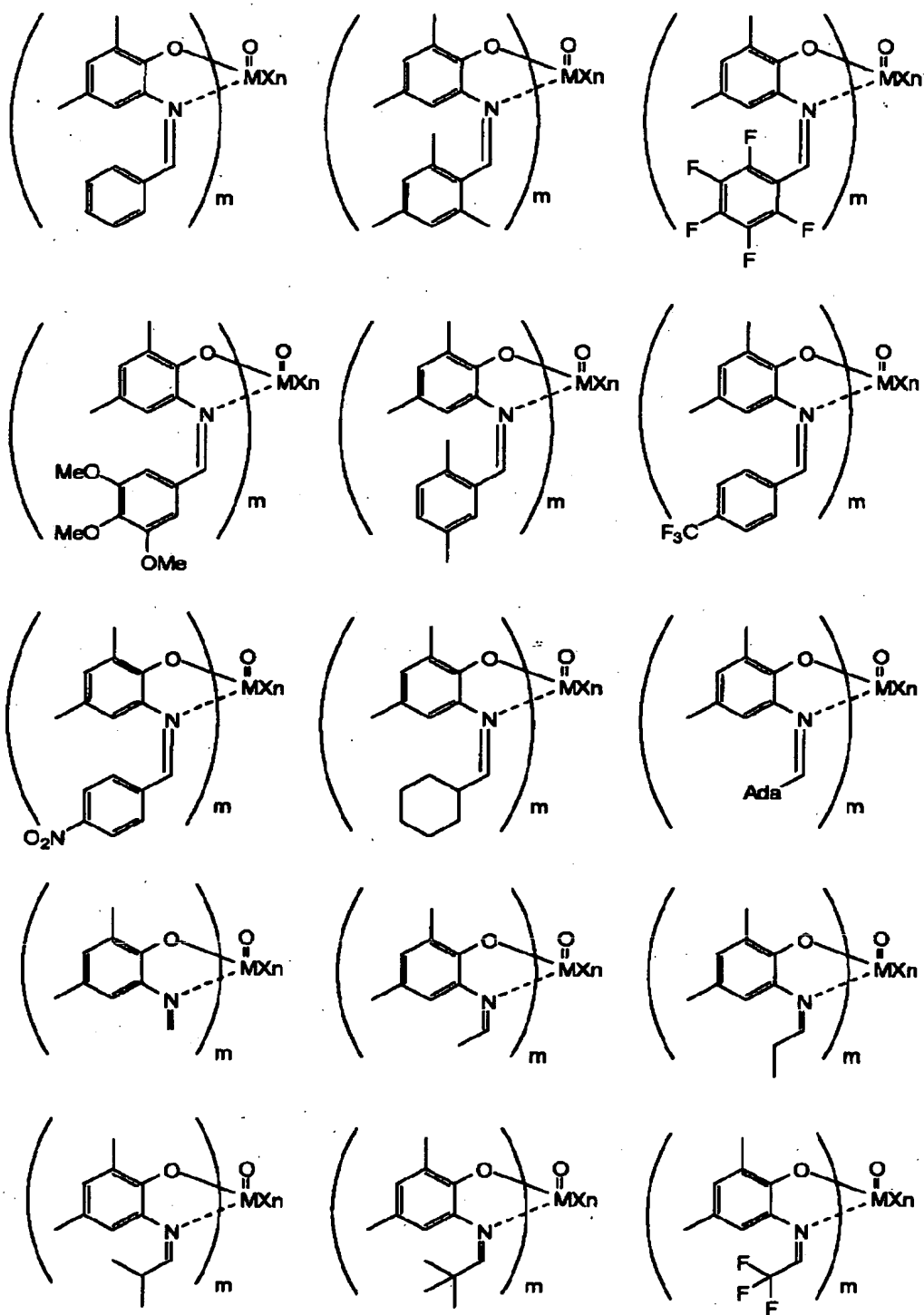
【0076】

【化 20】



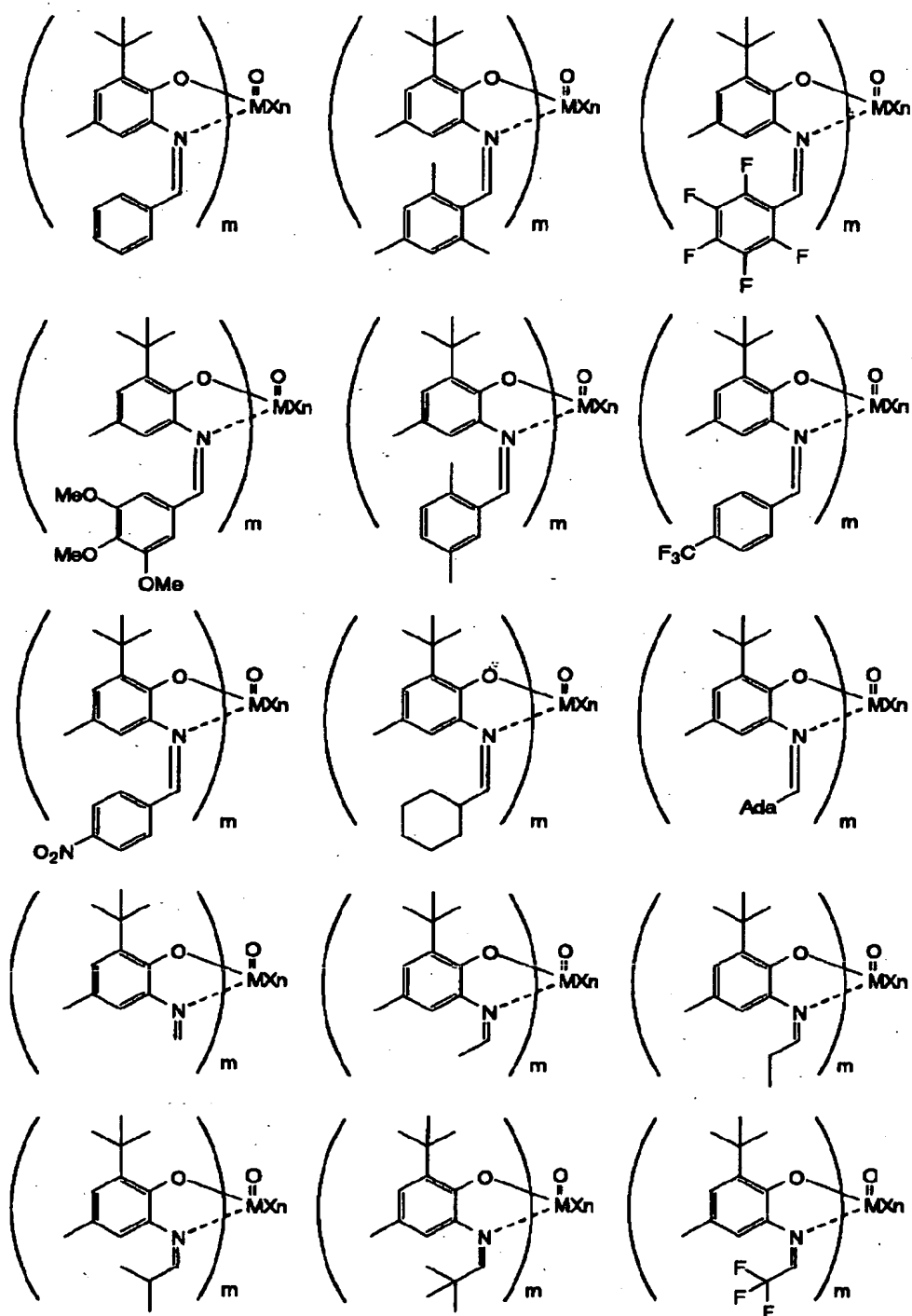
【0077】

【化 21】



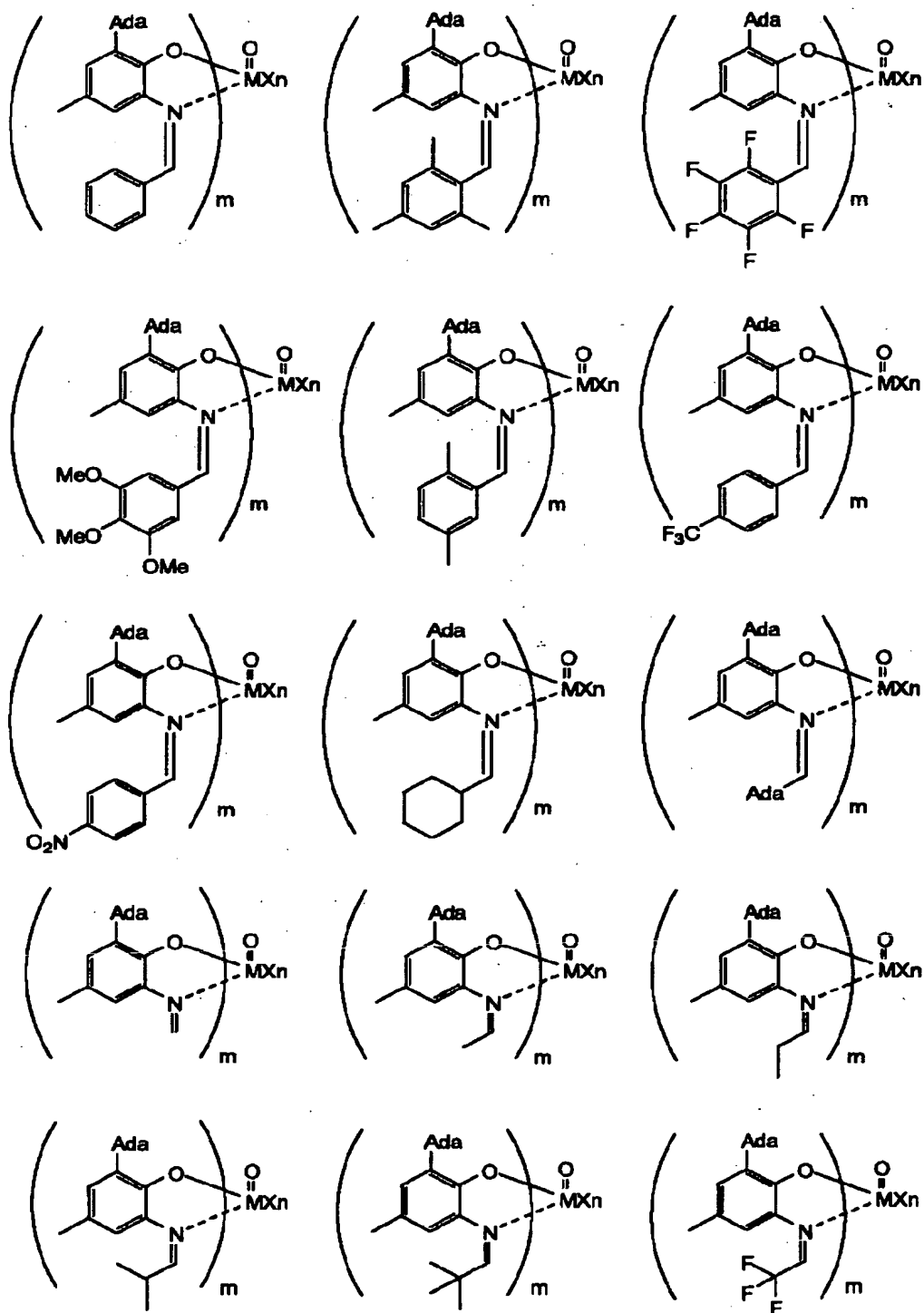
【0078】

【化 22】



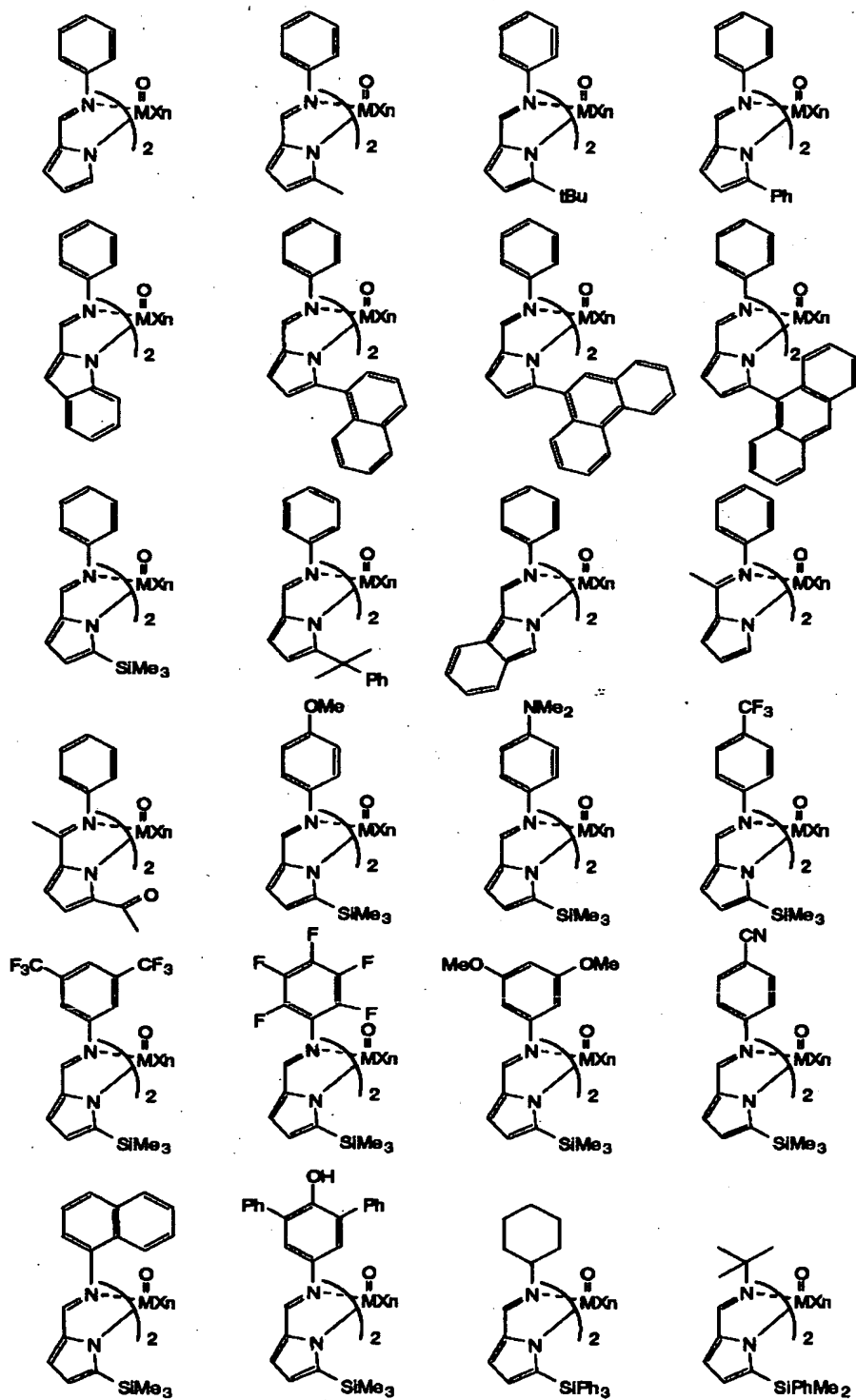
【0079】

【化 23】



【0080】

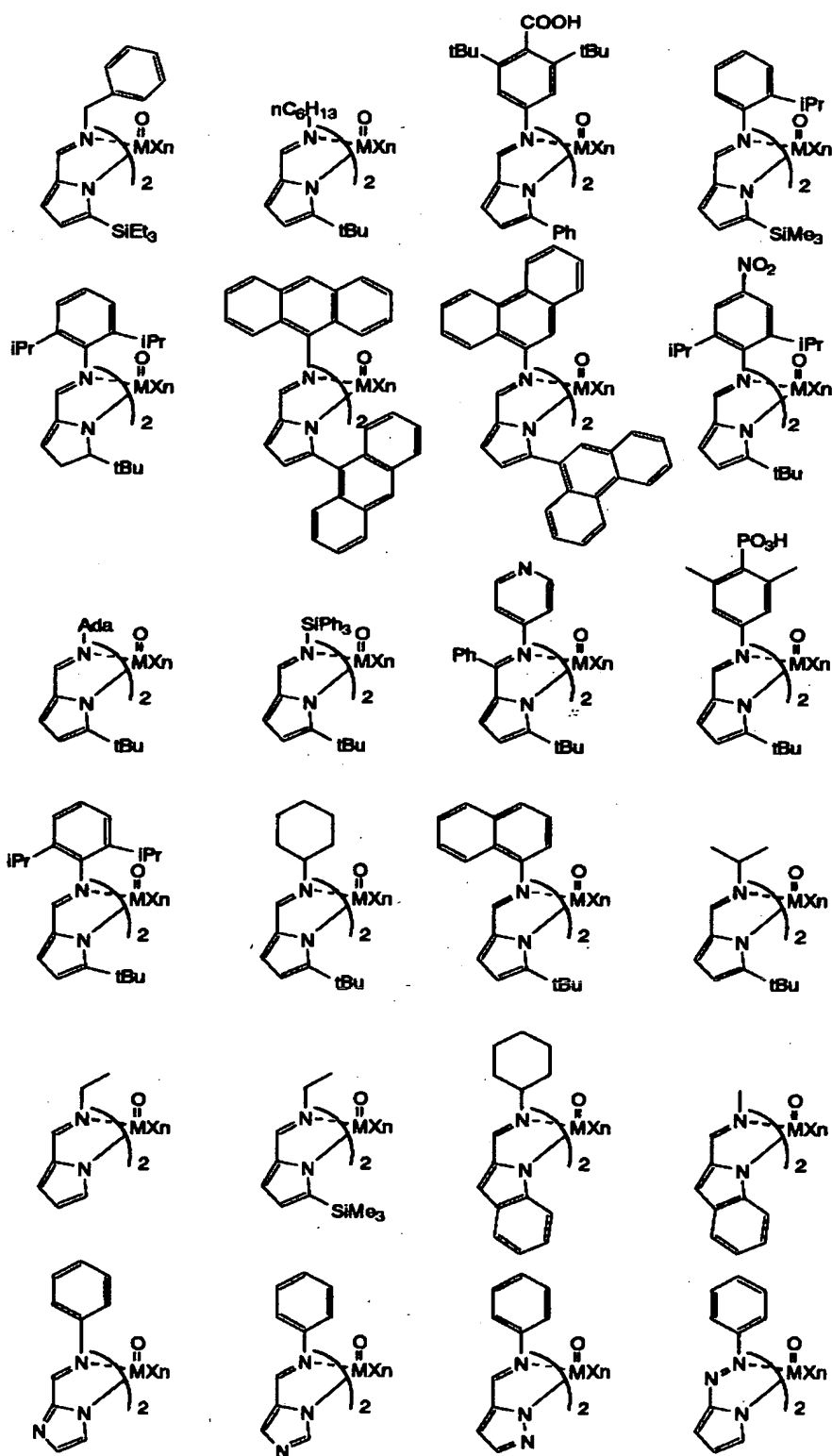
【化 24】



【0081】

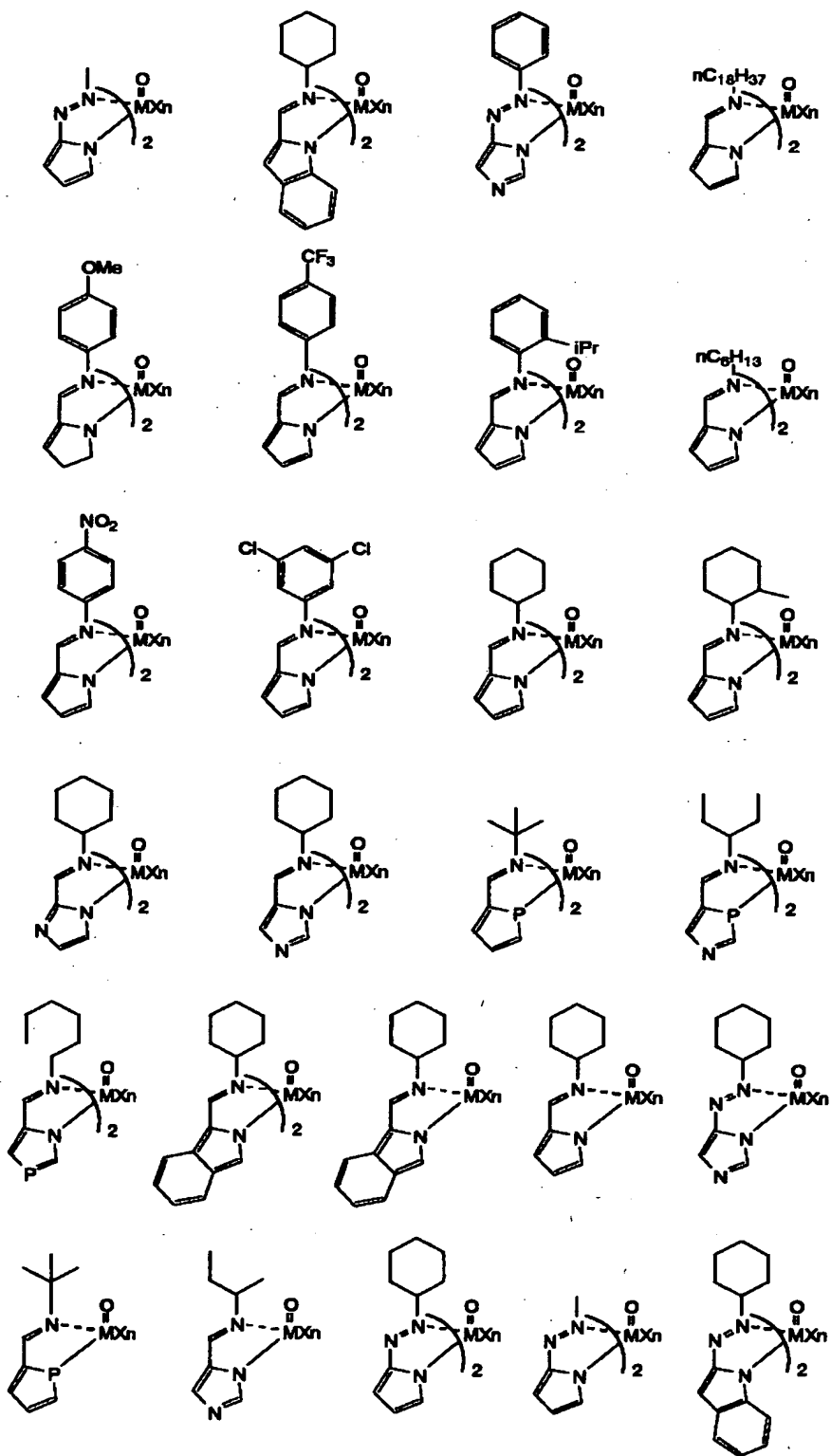


【化 25】



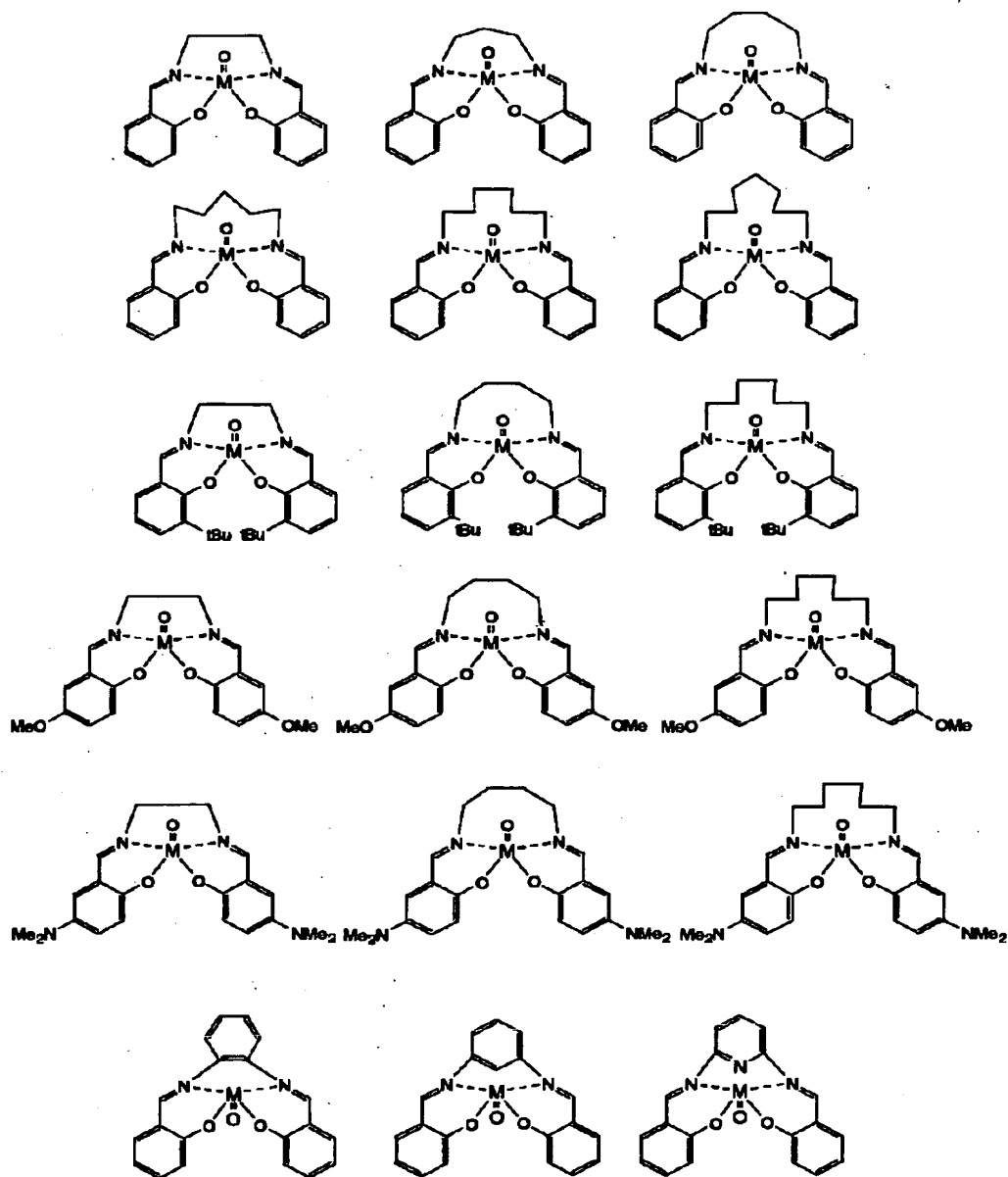
【0082】

【化 2 6】



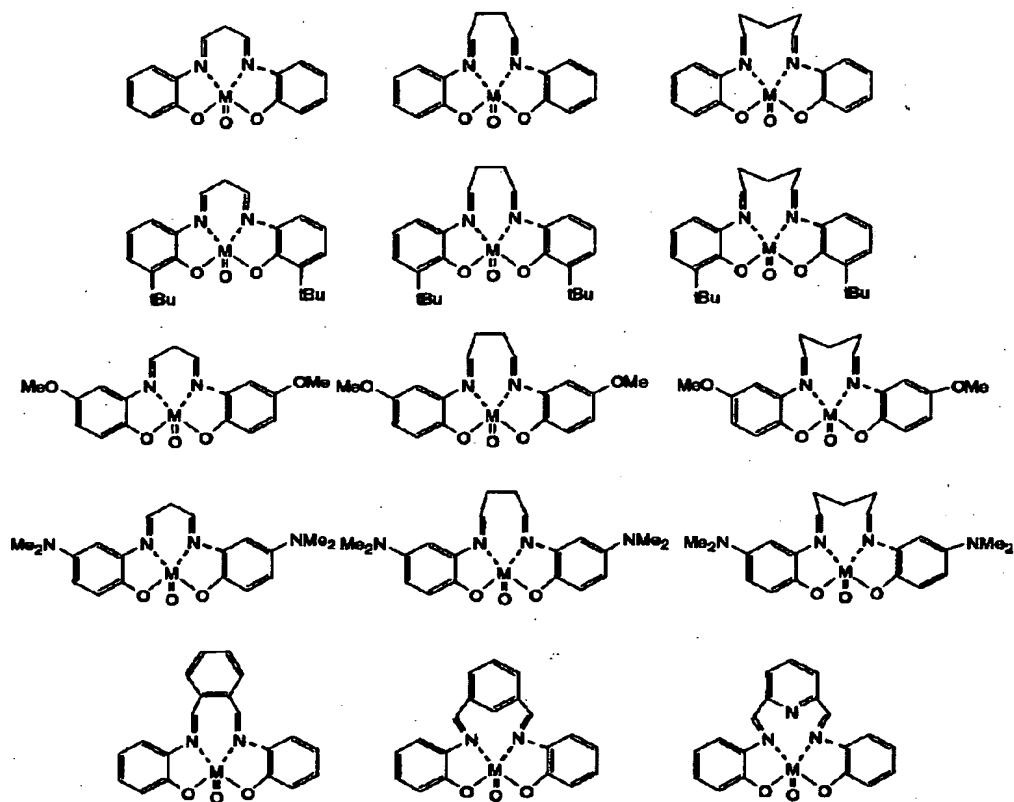
【 0 0 8 3 】

【化 27】



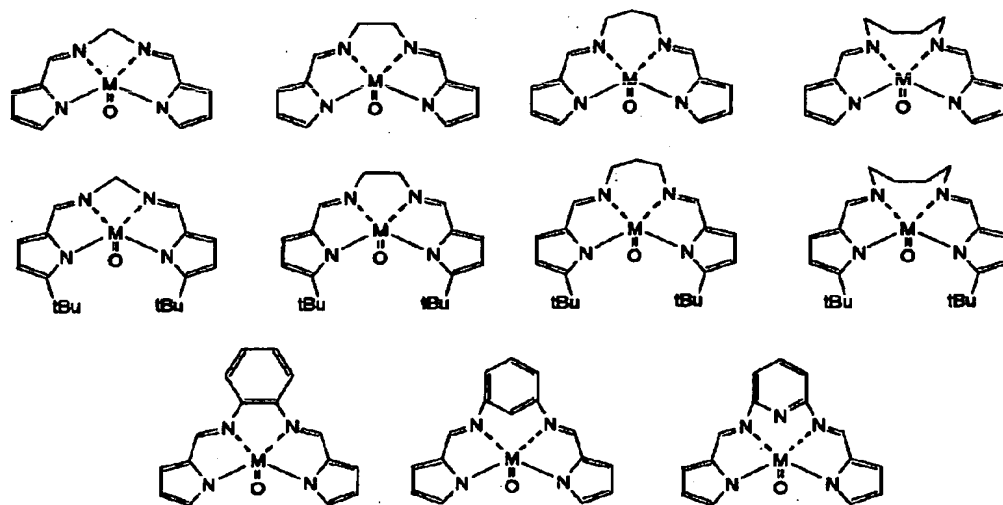
【0084】

【化 28】



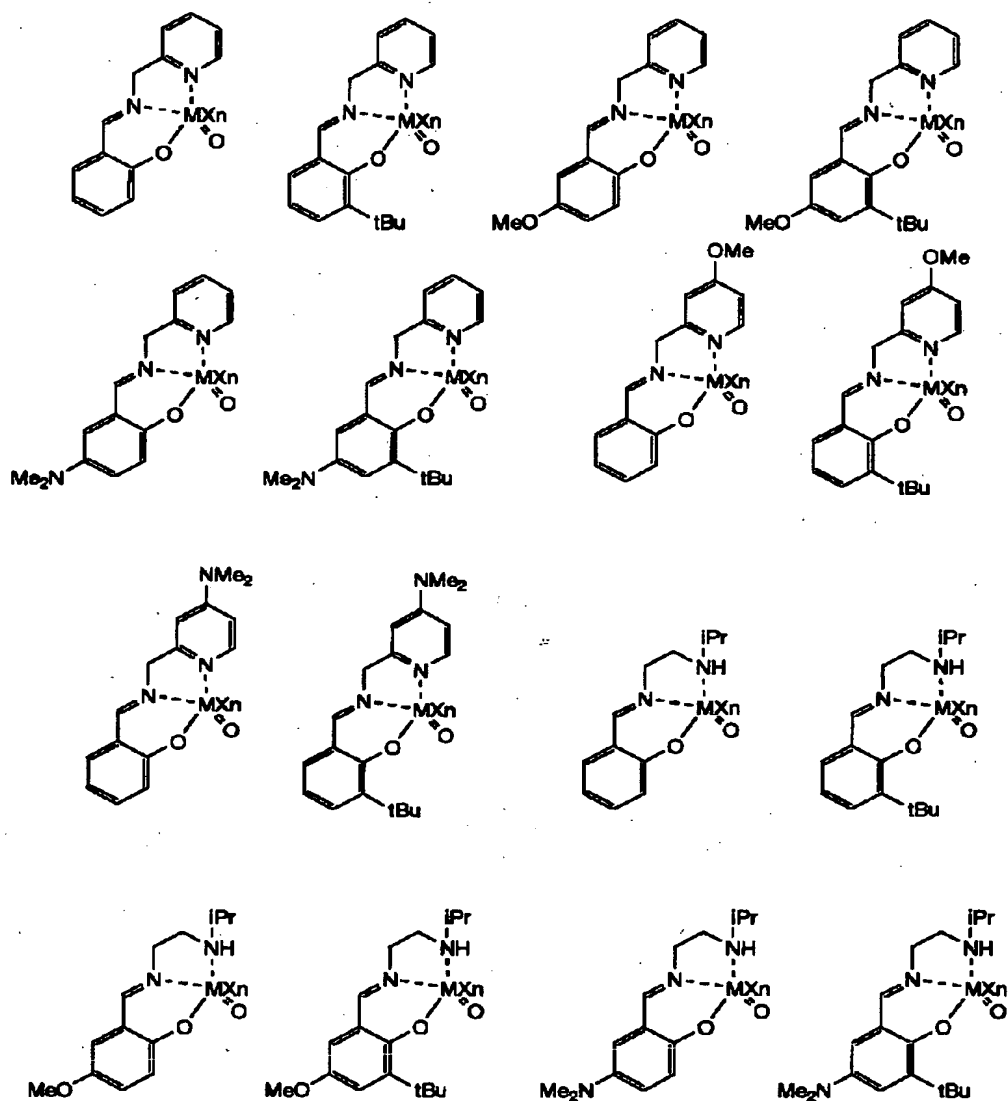
【0085】

【化 29】



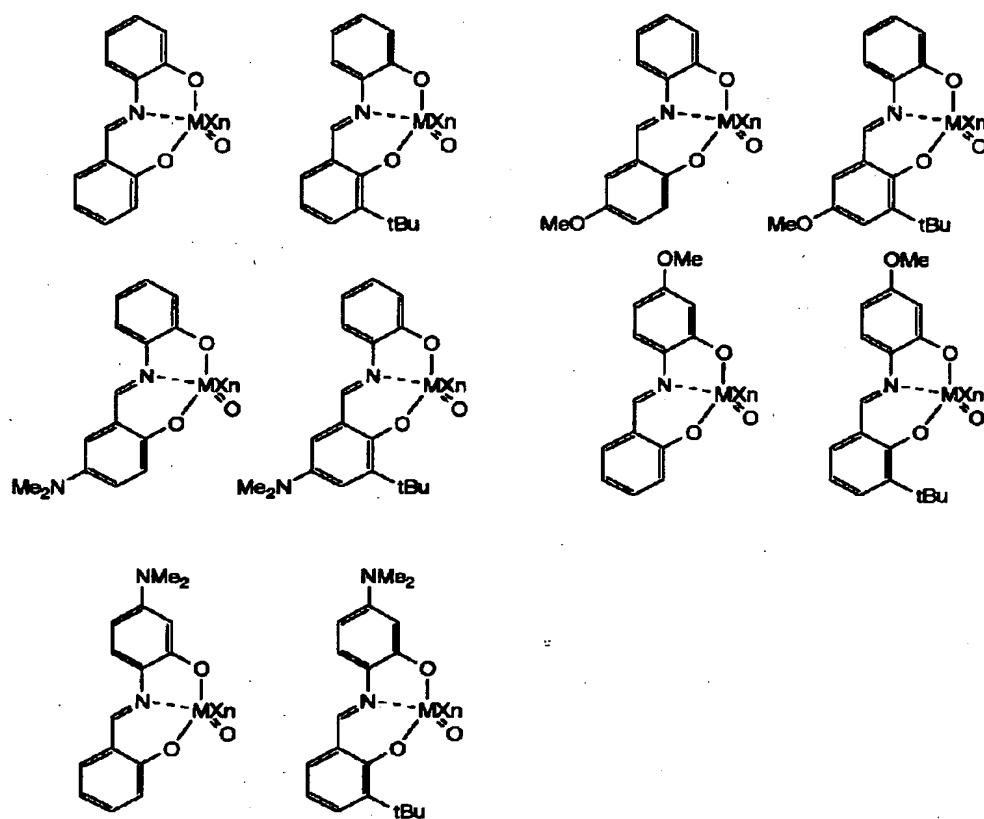
【0086】

【化 30】



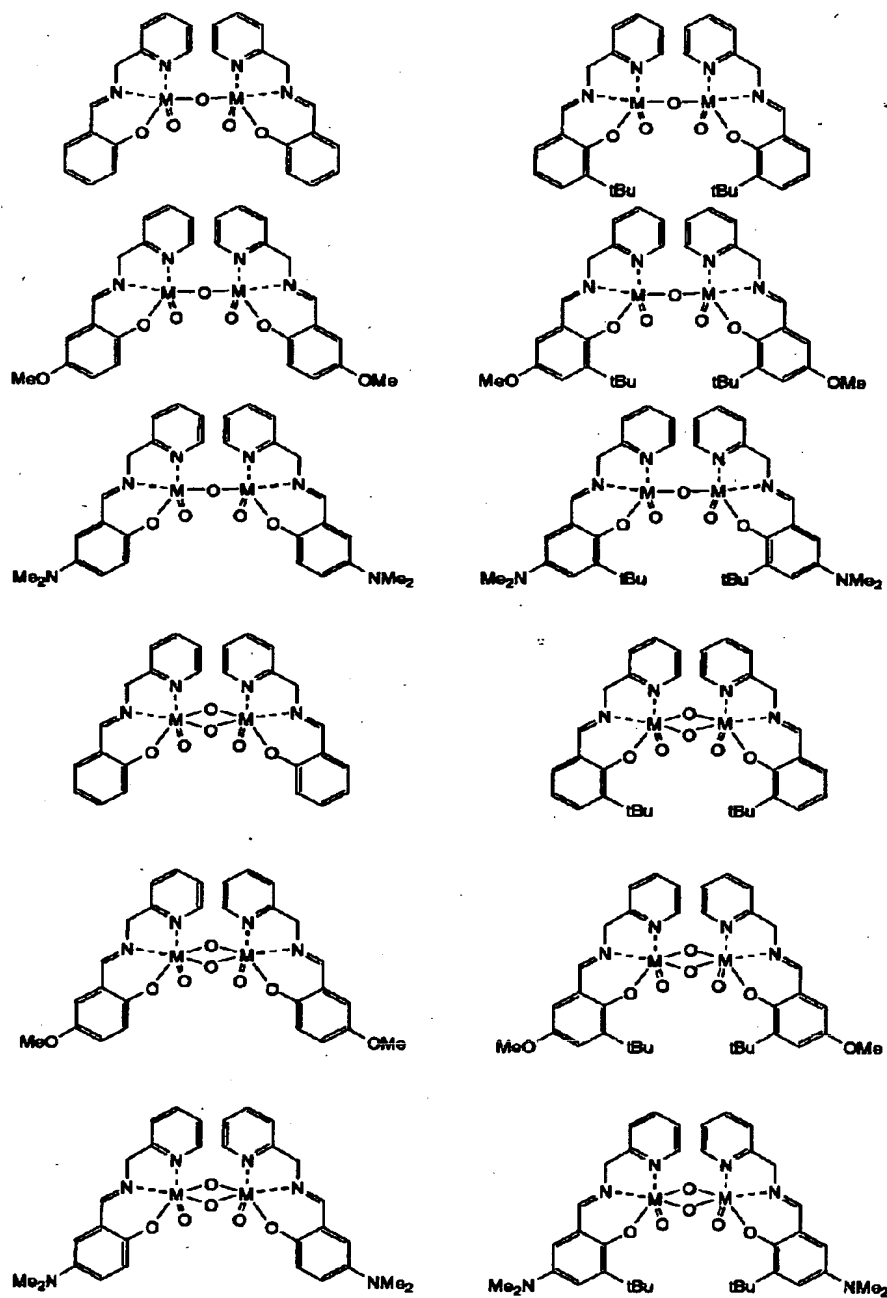
【0087】

【化 3.1】



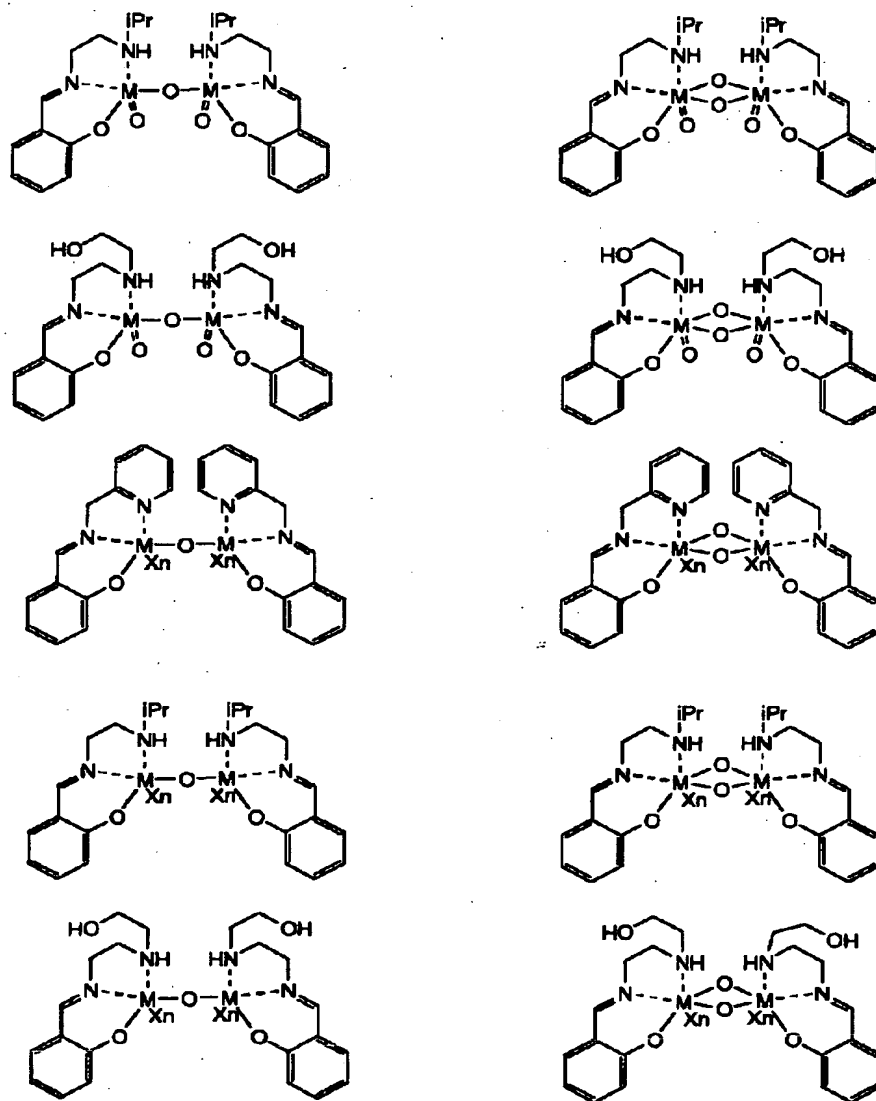
【0 0 8 8】

【化 3 2】



【0089】

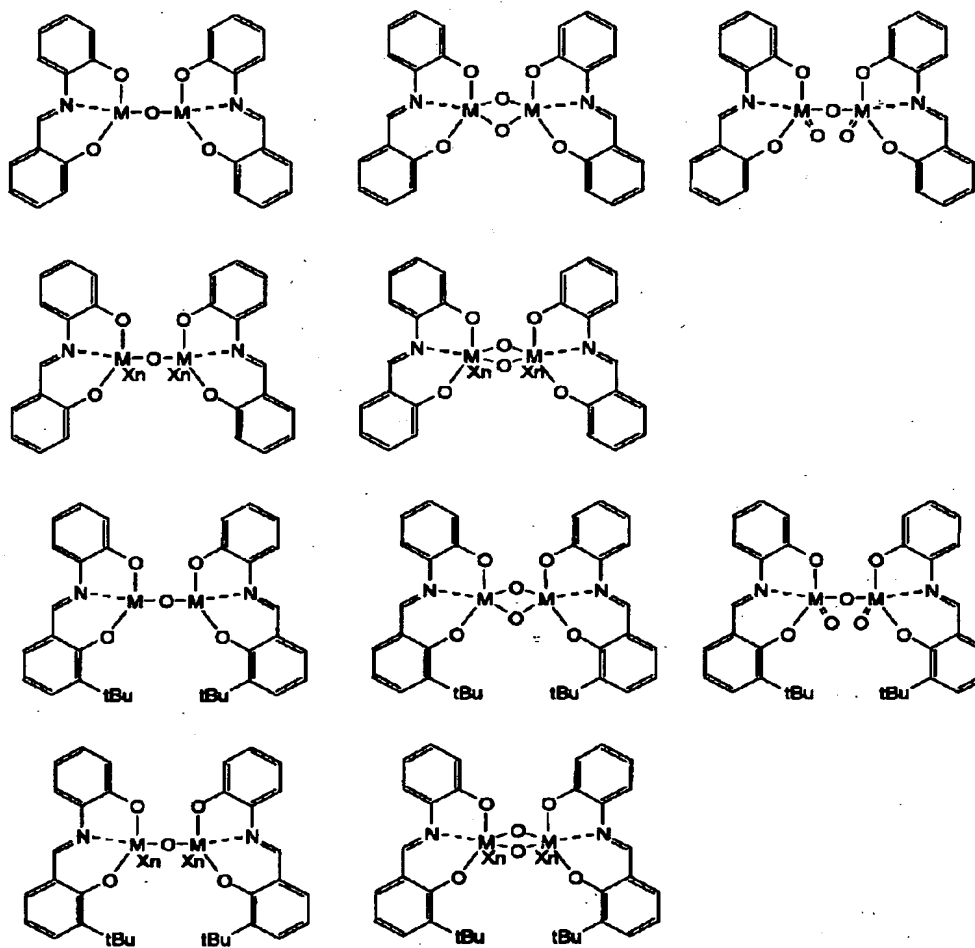
【化 33】



【0090】

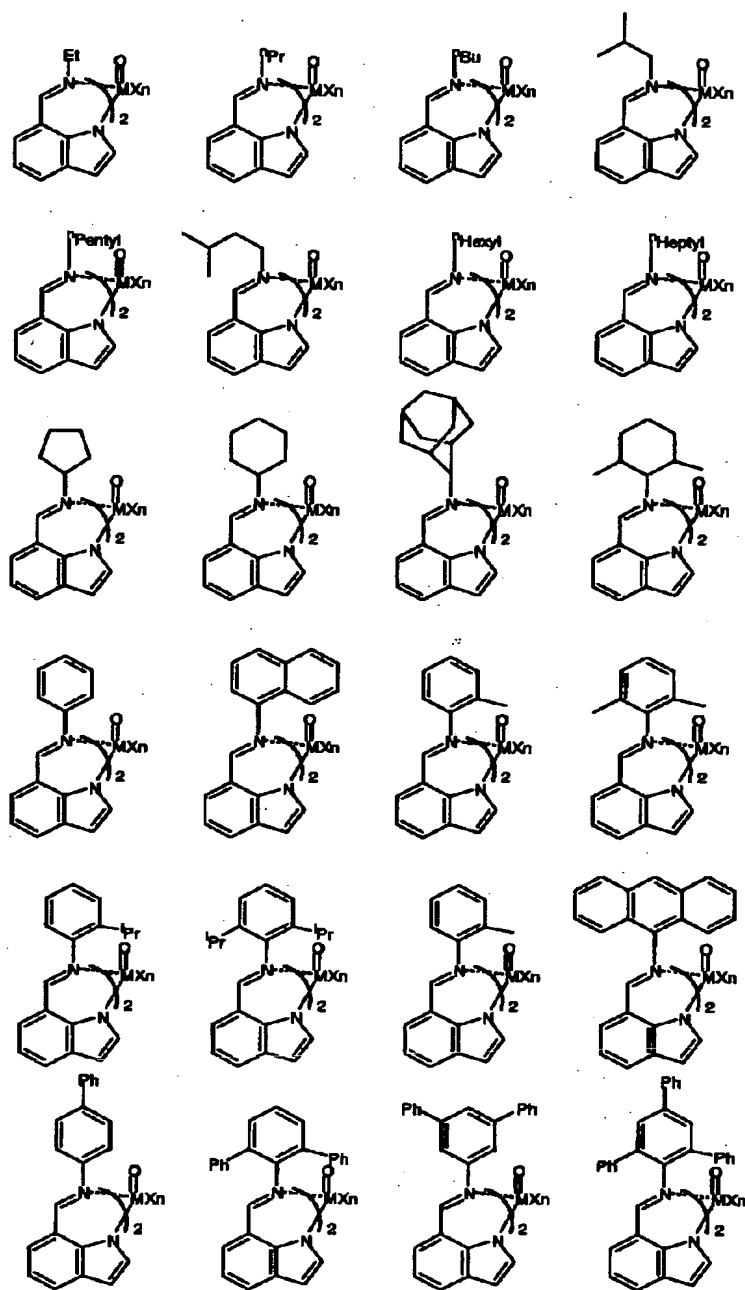


【化 34】



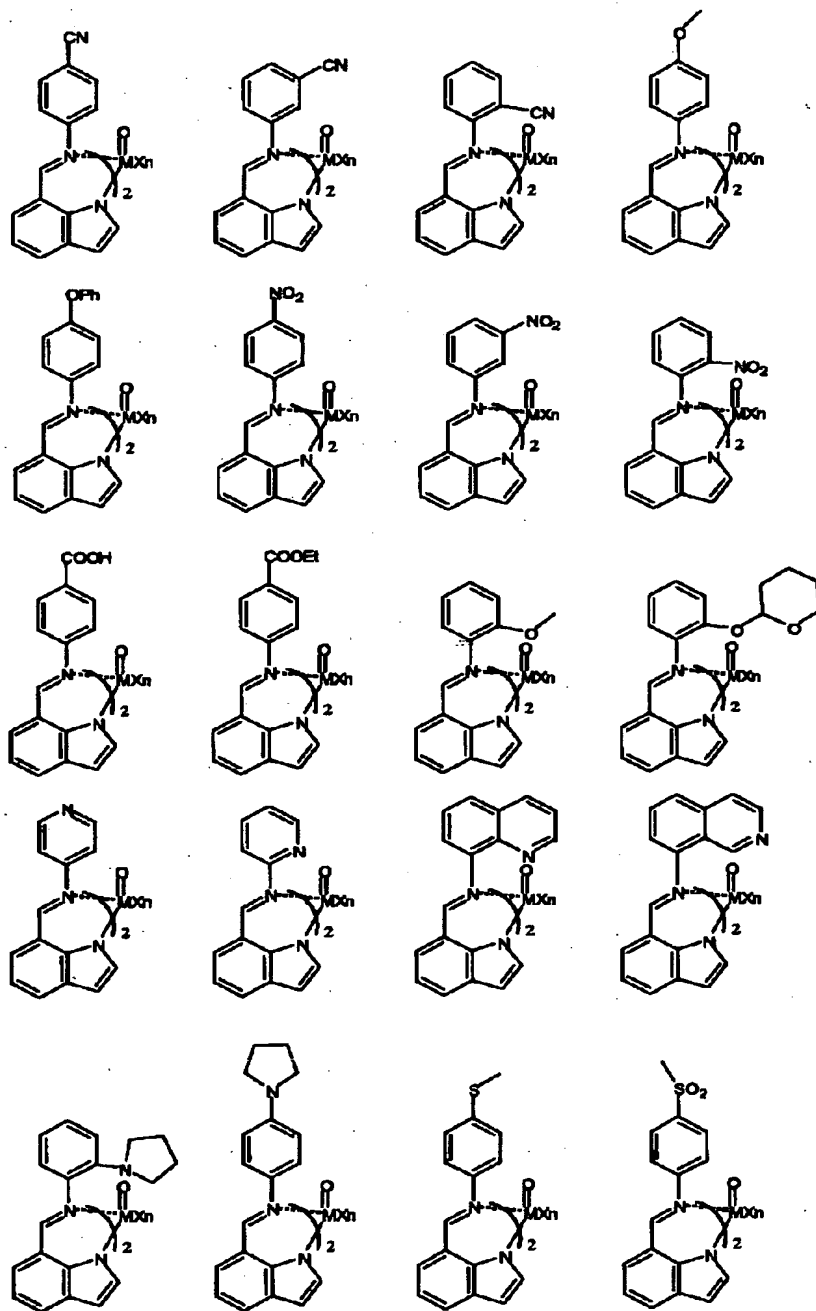
【0091】

【化 35】



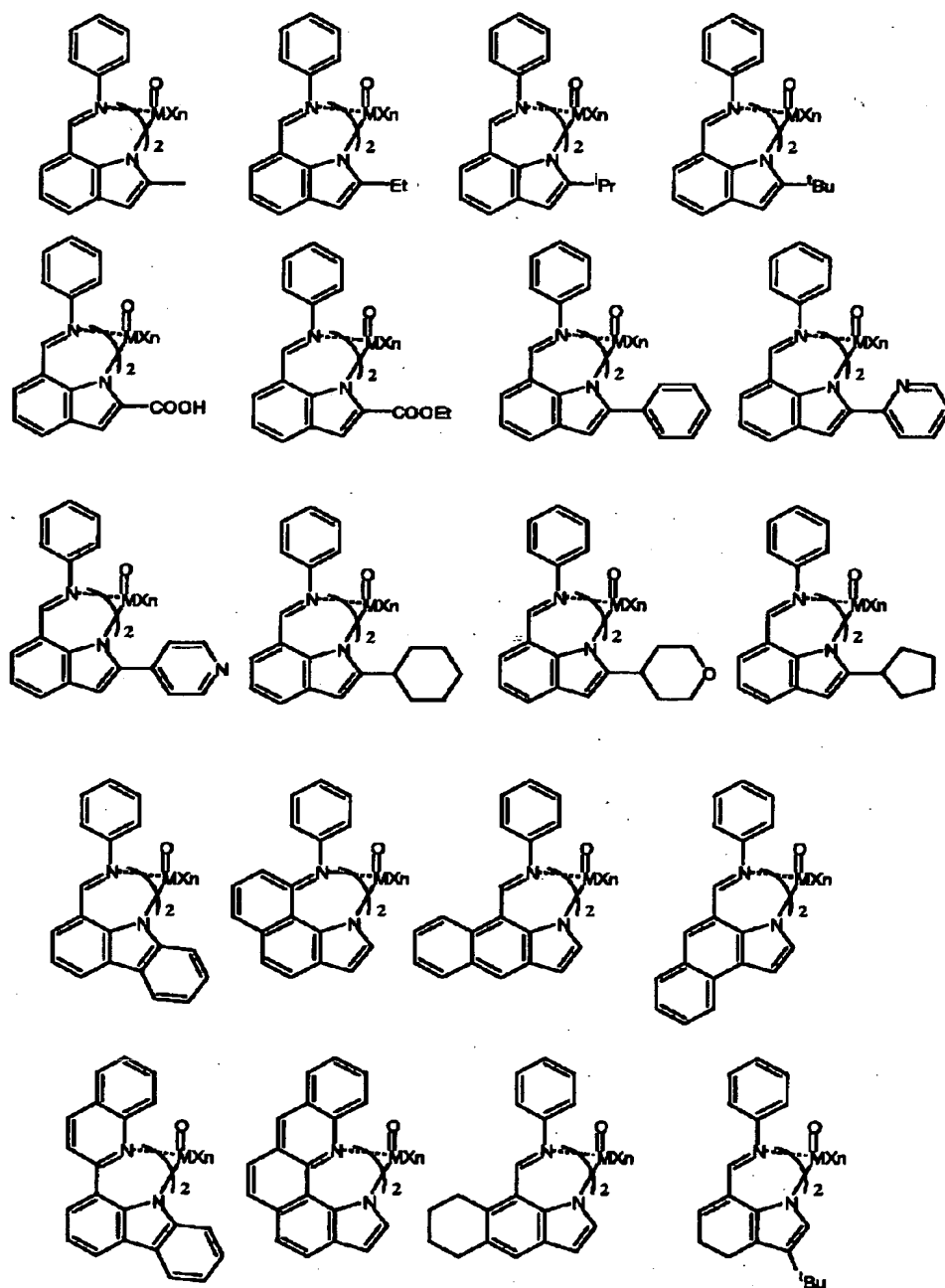
【0092】

【化 36】



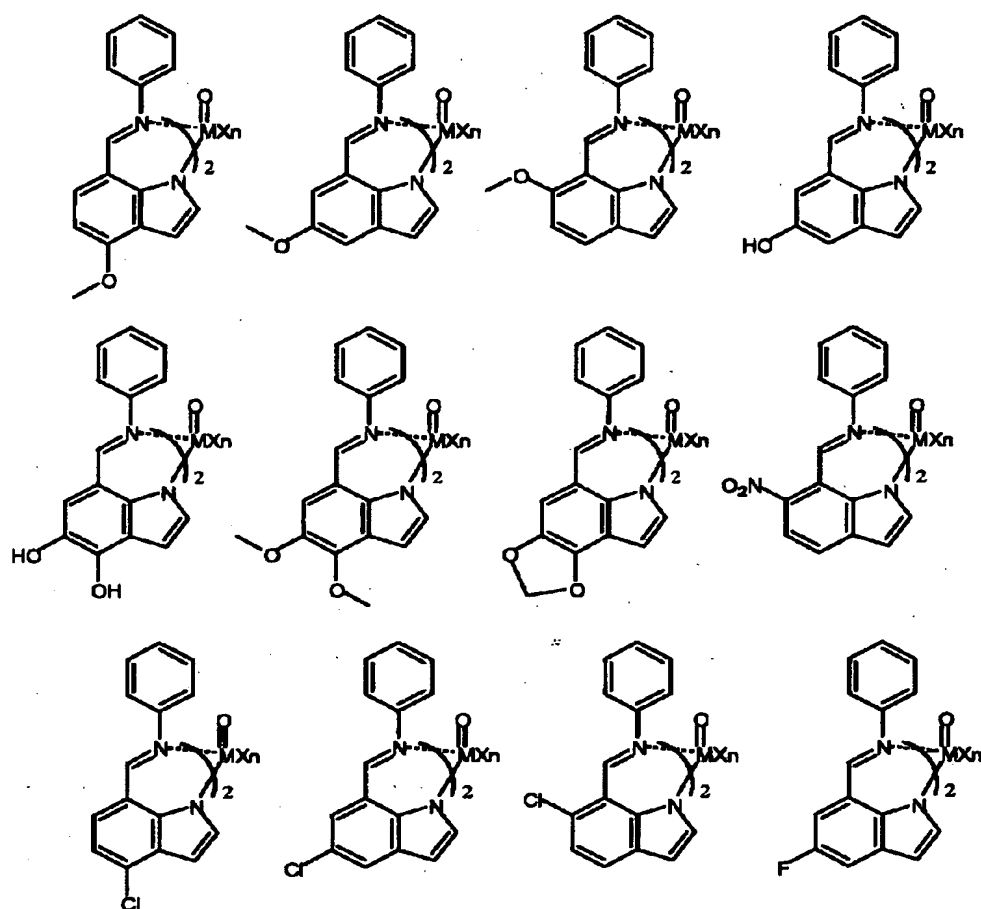
【0093】

【化 3 7】



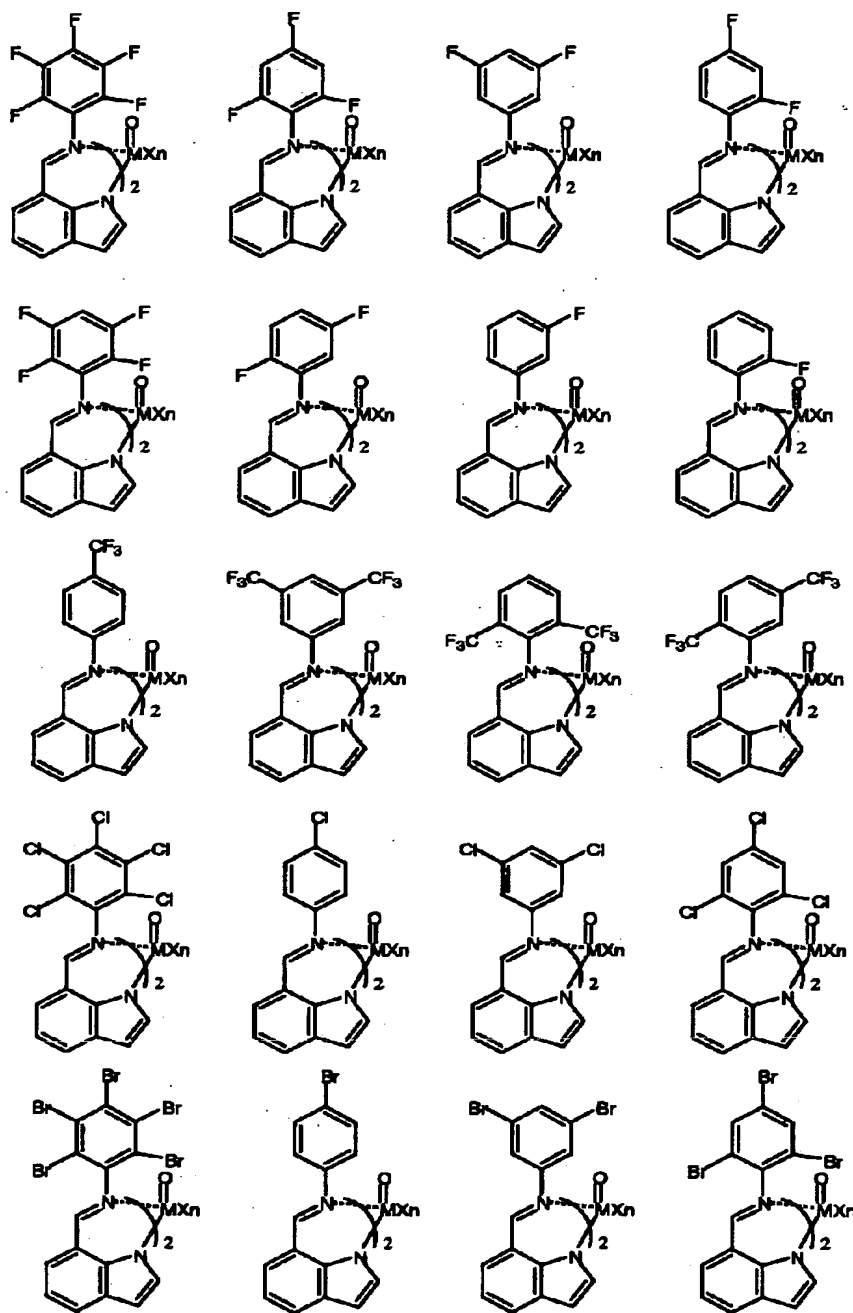
【0 0 9 4】

【化 38】



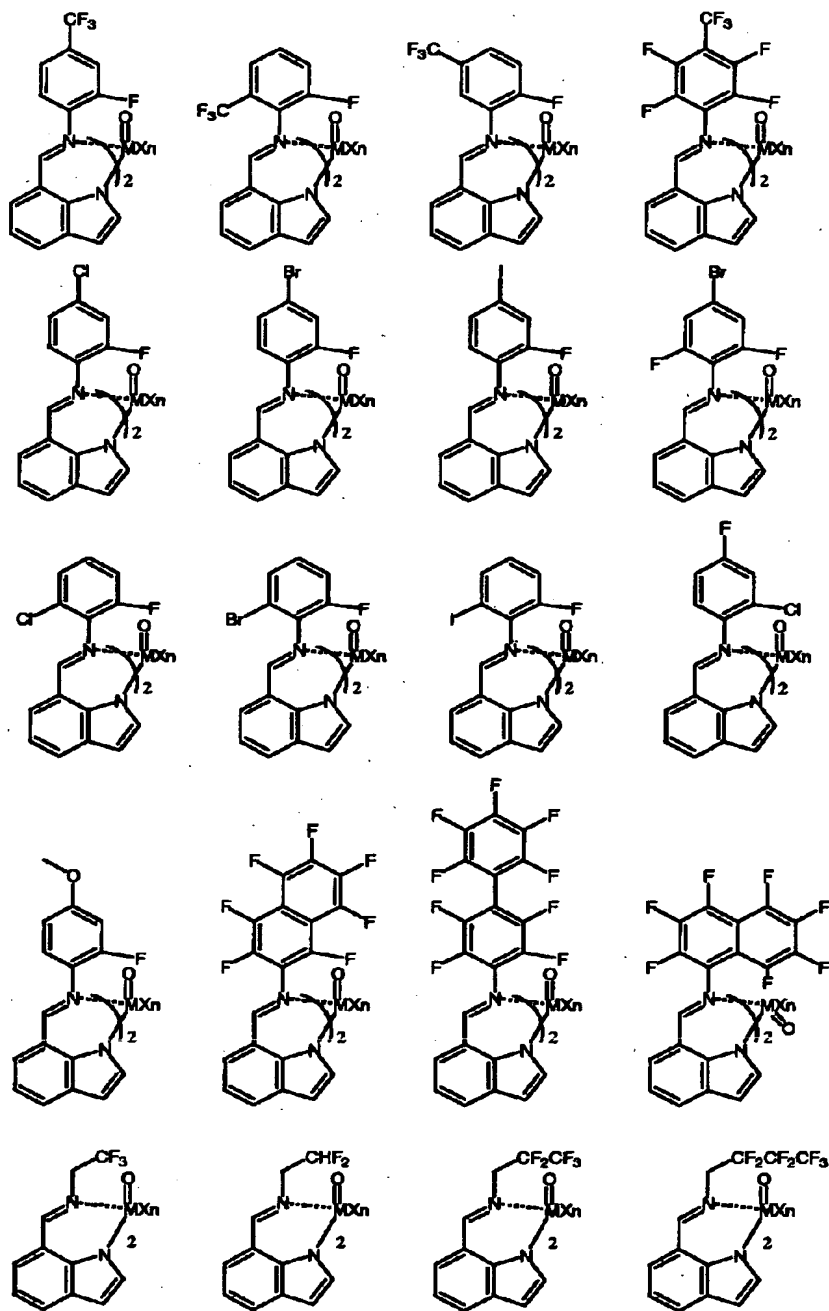
【0095】

【化 39】



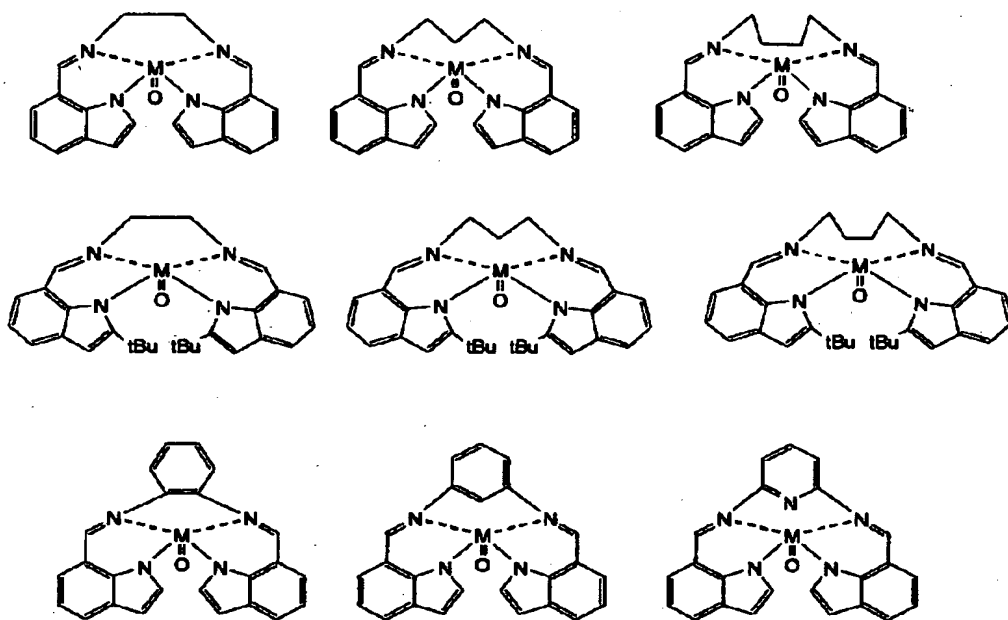
【0096】

【化 40】



【0097】

## 【化 4 1】



【0098】

なお、上記化合物の例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、nPrはn-プロピル基、iPrはイソプロピル基、iBuはイソブチル基、sBuはs-ブチル基、tBuはt-ブチル基、nHexylはn-ヘキシル基、Phはフェニル基、Adaは1-アダマンチル基を示す。

【0099】

(B) ルイス酸

本発明で用いられるルイス酸(B)は、少なくとも1つの電子対を受け取る能力を有する化合物であって上記(A)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成することが可能な化合物であり、例えば(b-1)CdCl<sub>2</sub>型またはCdI<sub>2</sub>型の層状結晶構造を有するイオン結合性化合物(以下「イオン結合性化合物」ということがある。)、(b-2)粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物、(b-3)ヘテロポリ化合物、(b-4)ハロゲン化ランタノイド化合物などが挙げられる。さらに、加熱などの処理を施して、ルイス酸点を発生させたSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、天然または合成ゼオライトなど、およびこれらを含む複合物または混合物も挙げるができる。

【0100】



なお、本発明のルイス酸（B）には、従来オレフィン重合触媒の助触媒成分として知られている有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン、アルモキサンともいう。）および特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、カルボラン化合物などの有機ホウ素化合物は含まれない。

また本発明では、これらルイス酸（B）は1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0101】

##### (b-1) イオン結合性化合物

イオン結合性化合物（b-1）は、 $CdI_2$ 型または $CdCl_2$ 型の層状結晶構造を有する化合物である。

#### 【0102】

一般に、強い極性の陽イオンと分極されやすい陰イオンからなる塩の多くは、陽イオンの層が陰イオン層で挟まれ、そのサンドイッチの間には余分な陽イオンの無い層状構造を形成している。本発明で用いられるイオン結合性化合物（b-1）は、層状構造を有する化合物に分類される。これらの化合物は、種々の文献に記載された公知の結晶構造であって、例えば「化学大辞典1」（共立出版（株）、初版1962年2月28日発行）、「現代無機化学講座②無機化学各論（前編）」（内海誓一郎著、（株）技報堂、初版昭和40年7月20日発行）などに記載されている。

#### 【0103】

$CdI_2$ 型結晶構造を有する化合物として具体的には、例えば $CdBr_2$ 、 $FeBr_2$ 、 $CoBr_2$ 、 $NiBr_2$ 、 $CdI_2$ 、 $MgI_2$ 、 $CaI_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $PbI_2$ 、 $MnI_2$ 、 $FeI_2$ 、 $CoI_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $ZrS_4$ 、 $SnS_4$ 、 $TiS_4$ 、 $PtS_4$ などが挙げられる。

$CdCl_2$ 型結晶構造を有する化合物として具体的には、例えば $CdCl_2$ 、M

$n\text{Cl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiI}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{CrCl}_3$ などが挙げられる。

これらのうち好ましくは、 $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{CoBr}_2$ 、 $\text{NiBr}_2$ 、 $\text{CdI}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{MnI}_2$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{CoI}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiI}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ であり、より好ましくは、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ である。

#### 【0104】

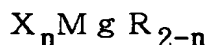
上記のようなイオン結合性化合物 (b-1) は、最終的に触媒中に含まれていればよく、必ずしもイオン結合性化合物 (b-1) 自体を用いなければならないわけではない。従って触媒の調製時に、イオン結合性化合物 (b-1) を形成しうる化合物を用いてイオン結合性化合物 (b-1) を形成させて最終的に触媒中に存在させるようにしてもよい。つまり、 $\text{CdI}_2$ 型または $\text{CdCl}_2$ 型の結晶構造のいずれにも属さない化合物を用いて、触媒の調製の途中で、該化合物とハロゲン含有化合物または水酸基含有化合物と接触反応させ、最終的に得られる触媒中においてイオン結合性化合物 (b-1) としてもよい。

#### 【0105】

例えば、 $\text{MgCl}_2$ または $\text{MgI}_2$ を形成させて最終的に触媒成分中に存在させる場合には、これらを形成しうる化合物として、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を出発物質として用いることができる。

#### 【0106】

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、 $n$ は $0 \leq n < 2$ であり、 $R$ は水素または炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～21のアリール基または炭素原子数5～20のシクロアルキル基であり、 $n$ が0である場合2個の $R$ は同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲンである。

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド；その他ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

## 【0107】

還元能を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、メチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

## 【0108】

その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムなどを用いることもできる。

これら還元能を有さないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、または触媒の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有さないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、またはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

## 【0109】

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有さないマグネシウム化合物は、例えばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の有機金属化合物との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、または混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。還元能を有するマグネシウム化合物または還元能を有さないマグネシウム化合物が固体である場合、後述する酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）などを用いて液状状態にすることができる。

## 【0110】

また、マグネシウム化合物以外のイオン結合性化合物（b-1）についても、これらを形成しうる化合物（以下、「出発化合物」という。）として、上記と同様に、還元能を有する化合物および還元能を有しない化合物を出発化合物として用いることができる。

これら出発化合物として具体的には、例えばジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジプロピルカドミウム、ジブチルカドミウム、ジアミルカドミウム、ジヘキシルカドミウム、ジデシルカドミウム、オクチルブチルカドミウム、エチルブチルカドミウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジブチル亜鉛、ジアミル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジデシル亜鉛、オクチルブチル亜鉛、エチルブチル亜鉛、テトラメチル鉛、テトラエチル鉛、テトラプロピル鉛、テトラブチル鉛、テトラアミル鉛、テトラヘキシル鉛、テトラデシル鉛、トリオクチルブチル鉛、ジエチルジブチル鉛などのアルキル金属化合物；

メチル塩化カドミウム、エチル塩化カドミウム、プロピル塩化カドミウム、ブチル塩化カドミウム、アミル塩化カドミウム、ヘキシル塩化カドミウム、デシル塩化カドミウム、メチル塩化亜鉛、エチル塩化亜鉛、プロピル塩化亜鉛、ブチル塩化亜鉛、アミル塩化亜鉛、ヘキシル塩化亜鉛、デシル塩化亜鉛、トリメチル塩化鉛、ジメチルジクロロ鉛、メチルトリクロロ鉛、トリエチル塩化鉛、ジエチルジクロロ鉛、エチルトリクロロ鉛、トリプロピル塩化鉛、トリブチル塩化鉛、トリアミル塩化鉛、トリヘキシル塩化鉛、トリデシル塩化鉛、ジオクチルブチル塩

化鉛、ジエチルブチル塩化鉛などのアルキル金属ハライド化合物；

ジフェニルカドミウム、ジフェニル亜鉛、テトラフェニル鉛、トリフェニルメチル鉛、ジフェニルジエチル鉛  $\alpha$ -ナフチルカルシウムなどのフェニル金属化合物；

フェニル塩化カドミウム、フェニル塩化亜鉛、トリフェニル塩化鉛、ジフェニルメチル塩化亜鉛、ジフェニルジクロロ鉛などのフェニルハライド化合物；

フッ化カドミウム、フッ化鉄 (II)、フッ化鉄 (III)、フッ化コバルト (II)、フッ化コバルト (III)、フッ化ニッケル、フッ化カルシウム、フッ化亜鉛、フッ化鉛、フッ化マンガン (II)、フッ化マンガン (III) などのフッ化金属化合物；

メトキシ鉄 (II)、メトキシ鉄 (III)、エトキシ鉄 (II)、エトキシ鉄 (III)、*n*-プロポキシ鉄 (II)、*n*-プロポキシ鉄 (III)、イソプロポキシ鉄 (II)、イソプロポキシ鉄 (III)、*n*-ブトキシ鉄 (II)、*n*-ブトキシ鉄 (III)、*tert*-ブトキシ鉄 (II)、*tert*-ブトキシ鉄 (III)、2-エチルヘキソキシ鉄 (II)、2-エチルヘキソキシ鉄 (III)、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ鉄 (II)、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ鉄 (III)、メトキシコバルト、エトキシコバルト、*n*-プロポキシコバルト、イソプロポキシコバルト、*n*-ブトキシコバルト、*t*-ブトキシコバルト、2-エチルヘキソキシコバルト、*N,N*-ジメチルアミノメトキシコバルト、メトキシニッケル、エトキシニッケル、*n*-プロポキシニッケル、イソプロポキシニッケル、*n*-ブトキシニッケル、*tert*-ブトキシニッケル、2-エチルヘキソキシニッケル、*N,N*-ジメチルアミノメトキシニッケル、メトキシカルシウム、エトキシカルシウム、*n*-プロポキシカルシウム、イソプロポキシカルシウム、*n*-ブトキシカルシウム、*tert*-ブトキシカルシウム、2-エチルヘキソキシカルシウム、*N,N*-ジメチルアミノメトキシカルシウム、メトキシ亜鉛、エトキシ亜鉛、*n*-プロポキシ亜鉛、イソプロポキシ亜鉛、*n*-ブトキシ亜鉛、*tert*-ブトキシ亜鉛、2-エチルヘキソキシ亜鉛、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ亜鉛、メトキシマンガン、エトキシマンガン、*n*-プロポキシマンガン、イソプロポキシマンガン、*n*-ブトキシマンガン、*tert*-ブトキシマンガン、2-エチルヘキソキシマンガン、*N,N*-ジメチルアミノメトキシマンガンなどのアルコキシ金属化合物；

メトキシ鉄 (II) クロライド、ジメトキシ鉄 (III) クロライド、メトキシ鉄 (III) ジクロライド、エトキシ鉄 (II) クロライド、ジエトキシ鉄 (III) クロライド、エトキシ鉄 (III) ジクロライド、*n*-プロポキシ鉄 (II) クロライド、ジ-*n*-プロポキシ鉄 (III) クロライド、イソプロポキシ鉄 (II) クロライド、ジイソプロポキシ鉄 (III) クロライド、*n*-ブトキシ鉄 (II) クロライド、ジ-*n*-ブトキシ鉄 (III) クロライド、*tert*-ブトキシ鉄 (II) クロライド、ジ-*tert*-ブトキシ鉄 (III) クロライド、2-エチルヘキソキシ鉄 (II) クロライド、ジ-2-エチルヘキソキシ鉄 (III) クロライド、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ鉄 (II) クロライド、ビス(*N,N*-ジメチルアミノメトキシ)鉄 (III) クロライド、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ鉄 (III) ジクロライド、メトキシ塩化コバルト、エトキシ塩化コバルト、*n*-プロポキシ塩化コバルト、イソプロポキシ塩化コバルト、*n*-ブトキシ塩化コバルト、*tert*-ブトキシ塩化コバルト、2-エチルヘキソキシ塩化コバルト、*N,N*-ジメチルアミノメトキシコバルトクロライド、メトキシ塩化ニッケル、エトキシ塩化ニッケル、*n*-プロポキシ塩化ニッケル、イソプロポキシ塩化ニッケル、*n*-ブトキシ塩化ニッケル、*tert*-ブトキシ塩化ニッケル、2-エチルヘキソキシ塩化ニッケル、*N,N*-ジメチルアミノメトキシニッケルクロライド、メトキシ塩化カルシウム、エトキシ塩化カルシウム、*n*-プロポキシ塩化カルシウム、イソプロポキシ塩化カルシウム、*n*-ブトキシ塩化カルシウム、*tert*-ブトキシ塩化カルシウム、2-エチルヘキソキシ塩化カルシウム、*N,N*-ジメチルアミノメトキシカルシウムクロライド、メトキシ塩化亜鉛、エトキシ塩化亜鉛、*n*-プロポキシ塩化亜鉛、イソプロポキシ塩化亜鉛、*n*-ブトキシ塩化亜鉛、*tert*-ブトキシ塩化亜鉛、2-エチルヘキソキシ塩化亜鉛、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ亜鉛クロライド、メトキシ塩化マンガン、エトキシ塩化マンガン、*n*-プロポキシ塩化マンガン、イソプロポキシ塩化マンガン、*n*-ブトキシ塩化マンガン、*tert*-ブトキシ塩化マンガン、2-エチルヘキソキシ塩化マンガン、*N,N*-ジメチルアミノメトキシマンガンクロライドなどのアルコキシ金属ハライド化合物；

フェノキシ鉄(II)、フェノキシ鉄(III)、メチルフェノキシ鉄(II)、メチルビス(フェノキシ)鉄(III)、ジメチル(フェノキシ)鉄(III)、ビス(フェノキシ)コバルト、メチルフェノキシコバルト、ビス(フェノキシ)ニッケル、メチ

ルフェノキシニッケル、ビス（フェノキシ）カルシウム、メチルフェノキシカルシウム、ビス（フェノキシ）亜鉛、メチルフェノキシ亜鉛、ビス（フェノキシ）マンガン、メチルフェノキシマンガンなどのアリーロキシ金属化合物；

フェノキシ鉄（II）クロライド、ビス（フェノキシ）鉄（III）クロライド、フェノキシ鉄（III）ジクロライド、メチルフェノキシ鉄（III）クロライド、フェノキシコバルトクロライド、フェノキシニッケルクロライド、フェノキシカルシウムクロライド、フェノキシ亜鉛クロライド、フェノキシマンガンクロライドなどのアリーロキシ金属ハライド化合物；

ギ酸カドミウム、酢酸カドミウム、プロピオン酸カドミウム、アクリル酸カドミウム、2-エチルヘキサン酸カドミウム、デカン酸カドミウム、ラウリン酸カドミウム、ステアリン酸カドミウム、シクロヘキシル酪酸カドミウム、シュウ酸カドミウム、安息香酸カドミウム、フタル酸カドミウム、ギ酸鉄（III）、酢酸鉄（II）、酢酸鉄（III）、プロピオン酸鉄（II）、プロピオン酸鉄（III）、アクリル酸鉄（II）、アクリル酸鉄（III）、2-エチルヘキサン酸鉄（II）、2-エチルヘキサン酸鉄（III）、デカン酸鉄（II）、デカン酸鉄（III）、ラウリン酸鉄（II）、ラウリン酸鉄（III）、ステアリン酸鉄（II）、ステアリン酸鉄（III）、シクロヘキシル酪酸鉄（II）、シクロヘキシル酪酸鉄（III）、シュウ酸鉄（I）、シュウ酸鉄（III）、安息香酸鉄（II）、安息香酸鉄（III）、フタル酸鉄（II）、ギ酸コバルト、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、アクリル酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、デカン酸コバルト、ラウリン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、シクロヘキシル酪酸コバルト、シュウ酸コバルト、安息香酸コバルト、フタル酸コバルト、アジピン酸コバルト、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、アクリル酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル、デカン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、シクロヘキシル酪酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、安息香酸ニッケル、フタル酸ニッケル、アジピン酸ニッケル、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、アクリル酸カルシウム、2-エチルヘキサン酸カルシウム、デカン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、シクロヘキシル酪酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウム、

ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、デカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シクロヘキシル酪酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、安息香酸亜鉛、フタル酸亜鉛、ギ酸鉛、酢酸鉛、プロピオン酸鉛、アクリル酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、デカン酸鉛、ラウリン酸鉛、ステアリン酸鉛、シクロヘキシル酪酸鉛、シュウ酸鉛、安息香酸鉛、フタル酸鉛、ギ酸マンガン、酢酸マンガン、プロピオン酸マンガン、アクリル酸マンガン、2-エチルヘキサン酸マンガン、デカン酸マンガン、ラウリン酸マンガン、ステアリン酸マンガン、シクロヘキシル酪酸マンガン、シュウ酸マンガン、安息香酸マンガン、フタル酸マンガンなどの金属カルボン酸塩；

水素化カルシウム、次亜塩素酸カルシウム、水素化鉛、トリフェニル鉛ハイドライド、トリス（1-ピロリル）鉛ハイドライド、トリシクロヘキシル鉛ハイドライド、トリス（1-ナフチル）鉛ハイドライドなどの金属ハイドライド化合物；

その他、カドミウムアセチルアセトナート、鉄（II）アセチルアセトナート、鉄（III）アセチルアセトナート、コバルト（II）アセチルアセトナート、コバルト（III）アセチルアセトナート、ニッケル（II）アセチルアセトナート、カルシウムアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、鉛（II）アセチルアセトナート、マンガン（II）アセチルアセトナート、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、マンガノセン、デカメチルフェロセン、デカメチルコバルトセン、デカメチルニッケロセン、デカメチルマンガノセンなども用いることができる。

#### 【0111】

これらのうち、還元能を有さない出発化合物は、マグネシウム化合物の場合と同様に、還元能を有する出発化合物から誘導した化合物、または触媒の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有さない出発化合物を、還元能を有する出発化合物から誘導するには、例えば、還元能を有する出発化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、またはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。また、上記の還元能を有する出発化合物および還元能を有さない出発化合物は、例えばアルミニウム、亜鉛、ホウ素



、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の有機金属化合物との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、または混合物であってもよい。さらに、出発化合物は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。マグネシウム化合物の場合と同様に、出発化合物が固体である場合、後述する酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）などを用いて液状状態にすることがでる。

## 【0112】

本発明では、イオン結合性化合物（b-1）を固体状態で用いる場合、微結晶サイズが小さいことが好ましい。微結晶サイズを小さくする方法としては、例えば、液状状態から析出させる方法や、ボールミル、振動ミルにより機械的に粉碎する方法などが挙げられる。

イオン結合性化合物（b-1）を液状状態から析出させる方法としては、例えば（B）成分としてマグネシウム化合物、（C）成分としてアルコール類、カルボン酸類またはアミン類、（D）成分として有機アルミニウム化合物類を用い、炭化水素溶媒中で（B）成分と（C）成分とを接触させて錯体を形成させ液状状態とし、次いで該錯体と（D）成分とを接触させてイオン結合性化合物（b-1）を析出させる方法がある。

## 【0113】

例えば、塩化マグネシウムを固体状態で用いる場合、塩化マグネシウムの微結晶サイズが、好ましくは250オングストローム以下、より好ましくは150オングストローム以下である。塩化マグネシウムの微結晶サイズが250オングストロームより小さい場合には、高い重合活性が得られ易い傾向がある。

微結晶サイズの測定は、X線回折装置により、塩化マグネシウムの（110）面の半価幅を測定し、かつ既知のScherrerの式（式中、0.9は定数Kに帰着する。）を適用することにより求めることができる。なお、Scherrerの式を用いた微結晶サイズの測定方法は、「カリティX線回折要論（松村源太郎訳）アグネ社刊」に詳しい。

## 【0114】

（b-2）粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。またイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。

なお粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、合成品を用いてもよく、天然に産出する鉱物を用いてもよい。

#### 【0115】

一般に、粘土鉱物の大部分はシリカ四面体が二次元的に連続した四面体シートと、アルミナ八面体やマグネシア八面体などが二次元状に連続した八面体シートが組み合わされて構成される。その際に、一枚の四面体シートと一枚の八面体シートが組み合う 1 : 1 層を形成する場合と、二枚の四面体シートが頂点を向かい合わせて一枚の八面体シートを挟んで組み合う 2 : 1 層を形成する場合とがある。1 : 1 層が繰り返して積み重なることによって作られる粘土鉱物を 1 : 1 型鉱物、2 : 1 層の積み重なりを基本とする粘土鉱物を 2 : 1 型鉱物と呼ぶ。また、1 : 1 型鉱物または 2 : 1 型鉱物が、それぞれ他の 1 : 1 型鉱物または 2 : 1 型鉱物と組み合わされて構成される粘土鉱物を混合層鉱物と呼ぶ。そして、一部のシリカ四面体の  $\text{Si}^{4+}$  が  $\text{Al}^{3+}$  に、アルミナ八面体  $\text{Al}^{3+}$  が  $\text{Mg}^{2+}$  に、マグネシア八面体の  $\text{Mg}^{2+}$  が  $\text{Li}^{+}$  に同型置換されることにより層内部の正電荷が不足し、層全体として負電荷を帯びている。この負電荷を補償するために層間にカチオンを有するが、この層間カチオンは他のカチオンとイオン交換が可能である。従って、大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。

#### 【0116】

粘土・粘土鉱物として具体的には、例えばイオン交換性層状化合物として 1 : 1 型鉱物に分類されるカオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アノーキサイトなどのカオリン鉱物類；クリソライト、リザーダイト、アンチゴライトなどの蛇紋石類；ペコラアイト、ネポーアイト、グリーンライト、カリオピライト、アメサイト、 $\text{Al}$  リザーダイト、バーチェリン、ブリンドリアイト、ケリアイト、クロンステダイトなどの蛇紋石類縁鉱物類、

イオン交換性層状化合物として 2 : 1 型鉱物に分類されるパイロフィライト、

タルク、ケロライト、ウィレムスアイト、ピメライト、ミネソタアイトなどのパイロフィライト-タルク鉱物類；イライト、セリサイト、海緑石、セラドナイト、トベライトなどの雲母粘土鉱物類；Mg 緑泥石、FeMg 緑泥石、Fe 緑泥石、ニマイト、ペナンタイト、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイトなどの緑泥石類；バーミキュライトなどのバーミキュライト鉱物類；モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチープンサイトなどのスメクタイト類、

イオン交換性層状化合物として混合層鉱物に分類されるイライト／モンモリロナイト、セリサイト／モンモリロナイト、海緑石／スメクタイト、レクトライトなどの雲母／スメクタイト混合層鉱物類、スドーアイト／モンモリロナイト、ドンバサイト／モンモリロナイト、トスダイトなどの緑泥石／スメクタイト混合層鉱物類、雲母／緑泥石混合層鉱物類、雲母／緑泥石／スメクタイト混合層鉱物類、ハイドロバイオタイトなどの黒雲母／バーミキュライト混合層鉱物類、コレンサイトなどの緑泥石／バーミキュライト混合層鉱物類などが挙げられる。

#### 【0117】

人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトなどが挙げられる。

また、イオン交換性層状化合物に属さない粘土・粘土鉱物としては、2：1 リボン型鉱物に分類され繊維状の形態を示す、セピオライト、パリゴルスカイトなどが挙げられ、非晶質ないし低結晶質鉱物に分類されるアロフェン、イモゴライトなどが挙げられる。

#### 【0118】

さらに、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土などが挙げられる。

この他、粘土・粘土鉱物でないイオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などが挙げられる。

#### 【0119】

その具体例を示すと、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

これらのうち好ましくは粘土・粘土鉱物であり、より好ましくはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチープンサイトなどのスメクタイト；バーミキュライトなどのバーミキュライト鉱物類；合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトであり、特に好ましくはモンモリロナイト、バーミキュライト、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトなどが挙げられる。

#### 【 0 1 2 0 】

これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分けなどの処理を行った後に使用してもよい。

粘土・粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

#### 【 0 1 2 1 】

上記の前処理を行う際には、例えば含有される交換可能な金属イオンを以下に示す塩類および／または酸により解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。イオン交換に使用する塩類としては、周期表1～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または原子団より誘導される陰イオンとからなる化合物であり、さらに好ましくは、周期表第2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、B

r、I、F、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OOCCH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{OCl}_2$ 、 $\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}_3$ 、 $\text{OOCH}$ および $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は2種以上同時に使用してもよい。

## 【0122】

上記のイオン交換に使用する酸は任意のものを使用できるが、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは2種以上を併用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる行ってもよく、具体的には塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処理を同時に行う方法などが挙げられる。

## 【0123】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ （Rは炭化水素基など。）などの金属アルコキシドなどを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

## 【0124】

このような処理をした、粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 オングストローム以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  以上のものが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$  のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径  $20 \sim 3 \times 10^4$  オングストロームの範囲について測定される。半径 20 オングストローム以上の細孔容積が  $0.1 \text{ cc/g}$  より大きいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られ易い傾向がある。

#### 【0125】

粘土・粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は通常、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とはイオン交換性層状化合物または粘土・粘土鉱物の表面または結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。本発明においては、上記のような吸着水および層間水を除去してから使用することが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が使用できる。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しないような温度範囲とされ、通常  $100^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $150^\circ\text{C}$  以上であるが構造破壊を生ずるような高温条件は好ましくない。加熱時間は少なくとも 0.5 時間以上、好ましくは 1 時間以上であり、その際脱水乾燥した後の重量減少は、温度  $200^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \text{ mmHg}$  の条件下で 2 時間吸引した場合の値として 3 重量%以下であることが好ましい。

#### 【0126】

##### (b-3) ヘテロポリ化合物

ヘテロポリ化合物 (b-3) は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素または錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる 1 種または 2 種以上の原子とを含む化合物である。

ヘテロポリ化合物 (b-3) として具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、

錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または第2族の元素、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとの塩、およびトリフェニルカルボニウム塩、トリ（メチルフェニル）カルボニウム塩、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウム塩、

トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウム塩、*N,N*-ジメチルアニリニウム塩、*N,N*-ジエチルアニリニウム塩、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウム塩、ジ（イソプロピル）アンモニウム塩、ジシクロヘキシルアンモニウム塩、トリフェニルホスホニウム塩、トリ（メチルフェニル）ホスホニウム塩、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウム塩などの有機塩を使用できる。

これらのうち、カルボニウム塩、アンモニウム塩などが好ましく、特にトリフェニルカルボニウム塩、*N,N*-ジメチルアニリニウム塩、*N,N*-ジエチルアニリニウム塩が好ましい。

【0127】

#### (b-4) ハロゲン化ランタノイド化合物

ハロゲン化ランタノイド化合物として具体的には、例えば、

塩化ランタン、塩化セリウム、塩化プラセオジム、塩化ネオジム、塩化プロメチウム、塩化サマリウム、塩化ユウロピウム、塩化ガドリニウム、塩化テルビウム、塩化ジスプロシウム、塩化ホルミウム、塩化エルビウム、塩化ツリウム、塩化イッテルビウム、塩化ルテチウムなどの塩化ランタノイド化合物；

臭化ランタン、臭化セリウム、臭化プラセオジム、臭化ネオジム、臭化プロメチウム、臭化サマリウム、臭化ユウロピウム、臭化ガドリニウム、臭化テルビウム、臭化ジスプロシウム、臭化ホルミウム、臭化エルビウム、臭化ツリウム、臭化イッテルビウム、臭化ルテチウムなどの臭化ランタノイド化合物；

ヨウ化ランタン、ヨウ化セリウム、ヨウ化プラセオジム、ヨウ化ネオジム、ヨ

ウ化プロメチウム、ヨウ化サマリウム、ヨウ化ユウロピウム、ヨウ化ガドリニウム、ヨウ化テルビウム、ヨウ化ジスプロシウム、ヨウ化ホルミウム、ヨウ化エルビウム、ヨウ化ツリウム、ヨウ化イッテルビウム、ヨウ化ルテチウムなどのヨウ化ランタノイド化合物；

フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化プロメチウム、フッ化サマリウム、フッ化ユウロピウム、フッ化ガドリニウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ホルミウム、フッ化エルビウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化ルテチウムなどのフッ化ランタノイド化合物などが挙げられる。

#### 【 0 1 2 8 】

上記のようなハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) は、最終的に触媒成分中に含まれていればよく、従って触媒成分の調製時に、成分 (b-4) を形成しうる化合物を用いて最終的に触媒成分中にハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) を形成させて存在させてもよく、必ずしも成分 (b-4) 自体を用いなければならないわけではない。つまり上記ハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) に属さない化合物を用いて、触媒成分の調製の途中で、該化合物とハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) に属さないハロゲン含有化合物とを接触反応させ、最終的に得られる触媒成分中において、ハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) とすることができる。

#### 【 0 1 2 9 】

これら (B) 成分のうち、好ましくはイオン結合性化合物 (b-1)、ヘテロポリ化合物 (b-3) およびハロゲン化ランタノイド化合物 (b-4) であり、より好ましくはイオン結合性化合物 (b-1) およびヘテロポリ化合物 (b-3) であり、特に好ましくはイオン結合性化合物 (b-1) である。

#### 【 0 1 3 0 】

#### (C) 酸素含有化合物または窒素含有化合物

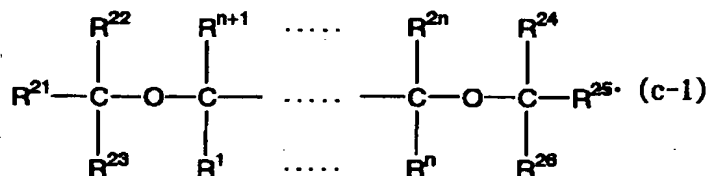
酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) としては、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類、ケトン類、有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、エポキシド類、酸無水物類、酸素含有イオ



ウ化合物類、酸素含有リン化合物類、および下記一般式 (c-1) で表されるポリエーテル類、下記一般式 (c-2) で表されるジエーテル類などの酸素含有化合物

【0131】

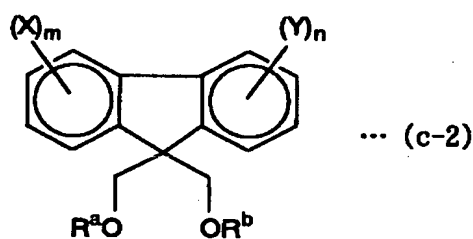
【化42】



(式中、 $n$ は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する置換基であり、任意の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{26}$ 、好ましくは $\text{R}^1 \sim \text{R}^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

【0132】

【化43】



(式中、 $\text{R}^a$ および $\text{R}^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～6のアルキル基、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $iso$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシルなどを示す。 $\text{X}$ および $\text{Y}$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～6のアルキル基またはハロゲン原子を示す。 $m$ は $0 \leq m \leq 4$ の整数であり、 $n$ は $0 \leq n \leq 4$ の整数である。)

アンモニア類、アミン類、アミノ基含有化合物類、酸アミド類、酸イミド類、ニトリル類、ピリジン類、ニトロ化合物類などの窒素含有化合物が挙げられる。

## 【0133】

また、酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）として、上記酸素含有化合物、窒素含有化合物以外のアルコキシ基含有化合物類、カルボニル基含有化合物類またはアミノ基含有化合物類を用いることもできる。

酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）としてより具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1～18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノール類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数2～15のアルデヒド類；

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、フェニル酢酸、安息香酸、トルイル酸、フタル酸、テレフタル酸などの炭素原子数1～20のカルボン酸類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数3～15のケトン類；

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数2～15の酸ハライド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、トリクロロ酢酸エチル、メタクリル酸

メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの有機酸エステル類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数 2 ～ 2 0 のエーテル類；

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリンなどのエポキシド類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物類；

ジフェニルスルホン、フェニルメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジメチルスルファイト、グリコールスルファイト、1,3-ブチレングリコールスルファイト、1,2-プロピレングリコールスルファイト、ジメチルスルフェート、ジエチルスルフェート、ジプロピルスルフェート、エチレンスルフェート、1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェート、エチルクロロスルホネート、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メチルメタンスルホネート、メチルp-トルエンスルホネート、メチルベンゼンスルホネート、スルフリルアセテート、アセチルメタンスルホネート、スルファミド、N,N-ジメチルスルファミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、ジメチルスルファモイルクロリド、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルベンゼンスルホンアミド、メチルアニリンスルホンアミド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミドなどの酸素含有イオウ化合物類；

トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ2-エチルヘキシルホスファイト、ペンタメトキシホスホラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ2-エチルヘキシルホスフェート、ジエチルクロロホスファイト、ジメチルクロロホスフェート、ジメチルジエトキシホスフィン、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、メチルジクロロホスファイト、エチルホスホロジクロリド、メチルジクロロホスフェート、エチルジエチルホ

スフィネート、ジメチルアセチルホスフィンなどの酸素含有リン化合物類；

2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシルメチル）-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレン、9,9-ビス（エトキシメチル）フルオレン、9-メトキシ-9-エトキシメチルフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-2,7-ジメチルフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-2,6-ジイソプロピルフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-3,6-ジイソブチルフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-2-イソブチル-7-イソプロピルフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-2,7-ジクロロフルオレン、9,9-ビス（メトキシメチル）-2-クロロ-7-イソプロピルフルオレンなどのジエーテル類；

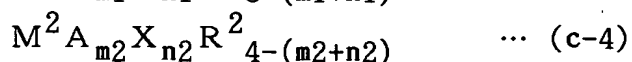
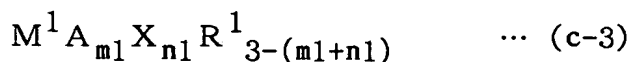
トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、フタルイミド、スクシンイミドなどの酸イミド類；

アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；

ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ニトロトルエンなどのニトロ化合物などが挙げられる。

#### 【0134】

また、上記酸素含有化合物、窒素含有化合物以外のアルコキシ基含有化合物類、カルボニル基含有化合物類またはアミノ基含有化合物類としては、例えば下記一般式（c-3）または（c-4）で表される骨格を有する化合物が挙げられる。



式中、 $M^1$ はAlまたはBを示し、 $M^2$ はGe、Si、TiまたはSnを示す。

## 【0135】

$R^1$ および $R^2$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。

Aは $-OR^3$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^5$ または $-NR^6R^7$ を示し、 $R^3\sim R^7$ は炭素原子数1～12の置換または無置換の炭化水素基を示す。炭化水素基 $R^3\sim R^7$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、例えばC-O-C、COOR、 $-C-N-C-$ などの置換基を有する。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれぞれ互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。

## 【0136】

$R^1\sim R^7$ が示す炭素原子数1～12の炭化水素基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビニル、フェニル、トリル、ベンジルなどが挙げられる。

## 【0137】

Xはハロゲンを示す。

$m_1$ は1以上3以下の整数、 $m_2$ は1以上4以下の整数、 $n_1$ は0以上2以下の整数、 $n_2$ は0以上3以下の整数である。

## 【0138】

このようなアルコキシ基含有化合物、カルボニル基含有化合物、アミノ基含有化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ2-エチルヘキソキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、アルミニウムトリアクリレート、アルミニウムトリアセテート、アルミニウムトリメタクリレートなどの酸素含有アルミニウム化合物；

トリス(ジメチルアミノ)アルミニウム、トリス(ジエチルアミノ)アルミニウム、トリス(ジプロピルアミノ)アルミニウム、トリス(ジブチルアミノ)ア

ルミニウム、ビス（ジメチルアミノ）アルミニウムクロリド、ビス（ジメチルアミノ）アルミニウムブロミド、ビス（ジエチルアミノ）アルミニウムクロリド、ビス（ジプロピルアミノ）アルミニウムクロリド、ビス（ジメチルアミノ）メチルアルミニウム、ビス（ジメチルアミノ）エチルアルミニウム、ビス（ジメチルアミノ）プロピルアルミニウム、ビス（ジメチルアミノ）イソブチルアルミニウム、ビス（ジメチルアミノ）フェニルアルミニウム、ジメチルアミノアルミニウムジクロリド、ジエチルアミノアルミニウムジクロリド、ジメチルアミノジメチルアルミニウム、ジメチルアミノジエチルアルミニウム、ジメチルアミノジプロピルアルミニウム、ジメチルアミノジイソブチルアルミニウム、ジメチルアミノジオクチルアルミニウム、ジメチルアミノジフェニルアルミニウムなどの窒素含有アルミニウム化合物；

トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリイソプロピルボレート、トリ2-エチルヘキシルボレート、トリフェニルボレート、ジイソプロポキシメチルボラン、ブチルジイソプロポキシボラン、ジイソプロポキシフェニルボラン、ジエチルメトキシボランなどの酸素含有ホウ素化合物；

トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、トリス（ジプロピルアミノ）ボラン、ビス（ジメチルアミノ）クロロボラン、ビス（ジメチルアミノ）ブromoボラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルボラン、ビス（ジメチルアミノ）エチルボラン、ビス（ジメチルアミノ）プロピルボラン、ビス（ジメチルアミノ）ブチルボラン、ビス（ジメチルアミノ）フェニルボラン、ジメチルアミノジクロロボラン、ジメチルアミノジブromoボラン、ジメチルアミノジメチルボラン、ジメチルアミノジエチルボラン、ジメチルアミノジプロピルボラン、ジメチルアミノジイソブチルボラン、ジメチルアミノジフェニルボランなどの窒素含有ホウ素化合物；

テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ2-エチルヘキソキシチタン、テトラフェノキシチタン、テトラベンジロキシチタン、トリイソプロポキシクロロチタン、トリイソプロポキシヨードチタン、ジエトキシジクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、チタンテトラメタクリレートなどの酸素含有チタン化合物；

テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン、トリス（ジメチルアミノ）クロロチタン、トリス（ジメチルアミノ）ブロモチタン、トリス（ジエチルアミノ）クロロチタン、ビス（ジメチルアミノ）ジクロロチタン、ビス（ジエチルアミノ）ジクロロチタン、ジメチルアミノトリクロロチタン、ジエチルアミノトリクロロチタンなどの窒素含有チタン化合物；

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラ2-エチルヘキソキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリアリロキシ（allyloxy）シラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス $o$ -トリルジメトキシシラン、ビス $m$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジメトキシシラン、ビス $p$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス（2-メチルシ

クロペンチル) ジメトキシシラン、ビス (2,3-ジメチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリブトキシクロロシラン、トリ2-エチルヘキソキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、トリメトキシブロモシラン、トリエトキシブロモシラン、トリプロポキシブロモシラン、トリブトキシブロモシラン、トリ2-エチルヘキソキシブロモシラン、トリフェノキシブロモシラン、ジベンジロキシジクロロシラン、フェノキシトリクロロシラン、シリコンアセテート、シリコンベンゾエート、シリコン2-エチルヘキサノエート、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、アセチルトリフェニルシラン、ベンゾイルトリフェニルシラン、アセチルトリメチルシランなどの酸素含有シラン化合物；

テトラキス (ジメチルアミノ) シラン、テトラキス (ジエチルアミノ) シラン、トリス (ジメチルアミノ) クロロシラン、トリス (ジエチルアミノ) クロロシラン、トリス (ジメチルアミノ) メチルシラン、トリス (ジメチルアミノ) エチルシラン、トリス (ジメチルアミノ) フェニルシラン、ビス (ジメチルアミノ) ジクロロシラン、ビス (ジメチルアミノ) メチルクロロシラン、ビス (ジメチルアミノ) フェニルクロロシラン、ビス (ジメチルアミノ) ジメチルシラン、ビス (ジメチルアミノ) ジフェニルシラン、ビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン、ジメチルアミノトリクロロシラン、ジエチルアミノトリクロロシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノメチルジクロロシラン、トリメチル



シリルピロールなどの窒素含有シラン化合物；

テトラメトキシゲルマン、テトラエトキシゲルマン、テトラプロポキシゲルマン、テトラブトキシゲルマン、テトラ2-エチルヘキソキシゲルマン、テトラフェノキシゲルマン、メチルトリエトキシゲルマン、エチルトリエトキシゲルマン、ジエチルジエトキシゲルマン、トリエチルメトキシゲルマン、ブチルジアセトキシゲルマン、トリブチルアセトキシゲルマン、トリエチルメタクリロキシゲルマン、トリフェニルアセチルゲルマンなどの酸素含有ゲルマニウム化合物；

テトラキス（ジメチルアミノ）ゲルマン、テトラキス（ジエチルアミノ）ゲルマン、トリス（ジメチルアミノ）クロロゲルマン、トリス（ジメチルアミノ）メチルゲルマン、トリス（ジメチルアミノ）エチルゲルマン、ビス（ジメチルアミノ）ジクロロゲルマン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルゲルマン、ビス（ジメチルアミノ）ジエチルゲルマン、ジメチルアミノトリクロロゲルマン、ジエチルアミノトリクロロゲルマン、ジメチルアミノトリメチルゲルマン、ジメチルアミノトリエチルゲルマン、ジメチルアミノトリフェニルゲルマンなどの窒素含有ゲルマニウム化合物；

ビスアセチルアセトナトジクロロ錫、ジブチルジメトキシ錫、ジブチルジブトキシ錫、トリブチルメトキシ錫、トリブチルエトキシ錫、錫アセテート、錫メタクリレート、ブチルトリス2-エチルヘキサノエート錫、ジメチルジアセトキシ錫、ジブチルジアセトキシ錫、トリプロピルアセトキシ錫、トリブチルアセトキシ錫などの酸素含有錫化合物；

テトラキス（ジメチルアミノ）錫、テトラキス（ジエチルアミノ）錫、トリス（ジメチルアミノ）クロロ錫、トリス（ジメチルアミノ）ブromo錫、トリス（ジメチルアミノ）メチル錫、ビス（ジメチルアミノ）ジクロロ錫、ビス（ジメチルアミノ）ジメチル錫、ビス（ジメチルアミノ）ジエチル錫、ジメチルアミノトリクロロ錫、ジメチルアミノトリメチル錫、ジメチルアミノトリエチル錫、ジエチルアミノトリメチル錫、ジメチルアミノトリブチル錫、トリフェニルピペリジノ錫などの窒素含有錫化合物などが挙げられる。

【0139】

上記のような酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）は、最終的に触媒成

分中に含まれていればよく、必ずしも酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）自体を用いなければならないわけではない。従って触媒の調製時に、酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）を形成しうる化合物を用いて酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）を形成させて最終的に触媒成分中に存在させるようにしてもよい。つまり、上記酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）に属さない化合物を用いて、触媒の調製の途中で、該化合物と上記酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）以外の酸素含有化合物または窒素含有化合物と接触反応させ、最終的に得られる触媒成分中において、酸素含有化合物または窒素含有化合物（C）としてもよい。

#### 【0140】

これらの酸素含有化合物、窒素含有化合物うち好ましくは、炭素原子数1～18のアルコール類、炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類、低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノール類、炭素原子数2～15のアルデヒド類、炭素原子数1～20のカルボン酸類、炭素原子数3～15のケトン類、炭素原子数2～15の酸ハライド類、有機酸エステル類、炭素原子数2～20のエーテル類、エポキシド類、酸無水物類、ジエーテル類、酸素含有アルミニウム化合物、酸素含有ホウ素化合物、酸素含有チタン化合物、酸素含有シラン化合物、アミン類、酸アミド類、酸イミド類、窒素含有アルミニウム化合物、窒素含有ホウ素化合物、窒素含有チタン化合物、窒素含有シラン化合物、およびこれらを形成しうる化合物が挙げられ、

より好ましくは、炭素原子数1～18のアルコール類、炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類、炭素原子数2～15のアルデヒド類、炭素原子数1～20のカルボン酸類、炭素原子数3～15のケトン類、炭素原子数2～15の酸ハライド類、有機酸エステル類、炭素原子数2～20のエーテル類、ジエーテル類、酸素含有アルミニウム化合物、酸素含有チタン化合物、酸素含有シラン化合物、アミン類、窒素含有アルミニウム化合物、窒素含有チタン化合物、窒素含有シラン化合物、およびこれらを形成しうる化合物が挙げられ、

さらに好ましくは、炭素原子数1～18のアルコール類、炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類、炭素原子数1～20のカルボン酸類、有機酸エス

テル類、ジエーテル類、酸素含有アルミニウム化合物、酸素含有チタン化合物、酸素含有シラン化合物、アミン類が挙げられる。

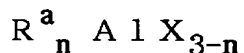
## 【 0 1 4 1 】

(D) 酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) と反応して、酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) を遷移金属化合物 (A) に対して不活性化しうる不活性化化合物

(D) 不活性化化合物としては、有機アルミニウム化合物類、ハロゲン化ホウ素化合物類、ハロゲン化リン化合物類、ハロゲン化イオウ化合物類、ハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化シラン化合物類、ハロゲン化ゲルマニウム化合物類、ハロゲン化錫化合物類などが挙げられる。但し、不活性化化合物 (D) を用いる際には、該 (D) は酸素含有化合物または窒素含有化合物 (C) と同一ではない。

## 【 0 1 4 2 】

このような有機アルミニウム化合物類としては、例えば下記式で表される。



(式中、 $R^a$  は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1 ～ 3 である。)

炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基は、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

## 【 0 1 4 3 】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロ

ピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

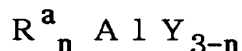
メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0144】

また下記式で表される有機アルミニウム化合物を用いることもできる。



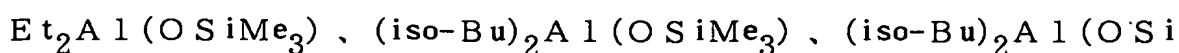
上記式において、 $R^a$ は上記と同様であり、 $Y$ は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 $n$ は1～2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ および $R^h$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^e$ は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$ および $R^g$ はメチル基、エチル基などである。

【0145】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i)  $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$  で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウム-2-エチルヘキソキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド。

(ii)  $R^a_n Al (OSiR^c_3)_{3-n}$  で表される化合物、例えば



Et<sub>3</sub>) など。

(iii)  $R_n^a Al(OAlR^d_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば

Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub>、(iso-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(iso-Bu)<sub>2</sub> など。

(iv)  $R_n^a Al(NR^e_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば

Me<sub>2</sub>AlNEt<sub>2</sub>、Et<sub>2</sub>AlNHMe、Me<sub>2</sub>AlNHEt、Et<sub>2</sub>AlN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>、  
(iso-Bu)<sub>2</sub>AlN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> など、

(v)  $R_n^a Al(SiR^f_3)_{3-n}$  で表される化合物、例えば

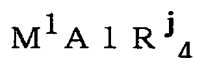
(iso-Bu)<sub>2</sub>AlSiMe<sub>3</sub> など。

(vi)  $R_n^a Al[N(Rg) - AlRh_2]_{3-n}$  で表される化合物、例えば

Et<sub>2</sub>AlN(Me)-AlEt<sub>2</sub>、(iso-Bu)<sub>2</sub>AlN(Et)Al(iso-Bu)<sub>2</sub> など。

【0146】

また、有機アルミニウム化合物類として、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物である下記一般式で表される化合物を用いることができる。



(但し、M<sup>1</sup>はLi、Na、Kであり、R<sup>j</sup>は炭素原子数1～15の炭化水素基である)

具体的には、LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiAl(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>などが挙げられる。

【0147】

また、ハロゲン化ホウ素化合物類、ハロゲン化リン化合物類、ハロゲン化イオウ化合物類、ハロゲン化ゲルマニウム化合物類、ハロゲン化シラン化合物類、ハロゲン化チタン化合物類、ハロゲン化錫化合物類としては、具体的には以下の化合物などが用いられる。

三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などのハロゲン化ホウ素化合物；

三塩化リン、三臭化リン、三ヨウ化リン、五塩化リン、五臭化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、メチルジクロロホスフィン、エチルジクロロホスフィン、プロピルジクロロホスフィン、ブチルジクロロホスフィン、シクロヘキシルジクロロホスフィン、フェニルジクロロホスフィン、メチルジクロロホスフィンオキシド、エチルジクロロホスフィンオキシド、ブチルジクロロホスフィンオキ

シド、シクロヘキシルジクロロホスフィンオキシド、フェニルジクロロホスフィンオキシド、メチルフェニルクロロホスフィンオキシド、ジブロモトリフェニルホスホラン、テトラエチルホスホニウムクロリド、ジメチルジフェニルホスホニウムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、アリルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、アリルトリフェニルホスホニウムブロミド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミドなどのハロゲン化リン化合物；

二塩化イオウ、塩化チオニル、塩化スルフリル、臭化チオニルなどのハロゲン化イオウ化合物；

四フッ化チタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、メトキシトリクロロチタン、エトキシトリクロロチタン、ブトキシトリクロロチタン、エトキシトリブロモチタン、ブトキシトリブロモチタン、ジメトキシジクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、ジブトキシジクロロチタン、ジエトキシジブロモチタン、トリメトキシクロロチタン、トリエトキシクロロチタン、トリブトキシクロロチタン、トリエトキシブロモチタンなどのハロゲン化チタン化合物；

四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ブトキシトリクロロシラン、エトキシトリブロモシラン、ブトキシトリブロモシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジブトキシジクロロシラン、ジエトキシジブロモシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリブトキシクロロシラン、トリエトキシブロモシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリフェニルクロロシランなどのハロゲン化シラン化合物；

四フッ化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、四ヨウ化ゲルマニウム、メトキシトリクロロゲルマニウム、エトキシトリクロロゲルマニウム、ブトキシトリクロロゲルマニウム、エトキシトリブロモゲルマニウム、ブトキシトリブロモゲルマニウム、ジメトキシジクロロゲルマニウム、ジエトキシジクロロゲルマニウム

、ジブトキシジクロロゲルマニウム、ジエトキシジブromoゲルマニウム、トリメトキシクロロゲルマニウム、トリエトキシクロロゲルマニウム、トリブトキシクロロゲルマニウム、トリエトキシブromoゲルマニウムなどのハロゲン化ゲルマニウム化合物；

四フッ化錫、四塩化錫、四臭化錫、四ヨウ化錫、メトキシトリクロロ錫、エトキシトリクロロ錫、ブトキシトリクロロ錫、エトキシトリブromo錫、ブトキシトリブromo錫、ジメトキシジクロロ錫、ジエトキシジクロロ錫、ジブトキシジクロロ錫、ジエトキシジブromo錫、トリメトキシクロロ錫、トリエトキシクロロ錫、トリブトキシクロロ錫、トリエトキシブromo錫、メチルトリクロロ錫、エチルトリクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、フェニルトリクロロ錫、ジメチルジクロロ錫、ジエチルジクロロ錫、ジブチルジクロロ錫、ジフェニルジクロロ錫、トリメチルクロロ錫、トリエチルクロロ錫、トリブチルクロロ錫、トリフェニルクロロ錫などのハロゲン化錫化合物。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈してもよい。

#### 【0148】

これら (D) 成分の具体例のうち、

好ましくは、トリアルキルアルミニウム類、アルケニルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、アルキルアルミニウムセスキハライド類、アルキルアルミニウムジハライド類、アルキルアルミニウムハイドライド類、アルキルアルミニウムアルコキシド類、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiEt}_3)$ 、 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、ハロゲン化シラン化合物類、およびハロゲン化チタン化合物類であり、より好ましくは、トリアルキルアルミニウム類、アルケニルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、アルキルアルミニウムセスキハライド類、アルキルアルミニウムジハライド類、アルキルアルミニウムハイドライド類、アルキルアルミニウムアルコキシド類が挙げられる。

#### 【0149】

オレフィン重合触媒の調製工程

次に本発明に係るオレフィン重合触媒の調製方法について説明する。図 1 に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す。

本発明に係るオレフィン重合触媒の調製の際、各成分の使用法、添加順序は任意に選ぶことができる。具体的には以下のような方法が例示される。

(1) (A) 上記一般式 (I)、(II) または (III) で示される遷移金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (以下単に「(A) 成分」という。) と、(B) ルイス酸 (以下単に「(B) 成分」という。) とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(2) (A) 成分と (B) 成分とを予め接触させた接触物を、重合器に添加することにより調製する方法。

(3) (A) 成分と (B) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(B) 成分は、同一でも異なってもよい。

(4) (A) 成分、(B) 成分および (C) 酸素含有化合物または窒素含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (以下単に「(C) 成分」という。) とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(5) (A) 成分と (B) 成分を予め接触させた接触物と、(C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(6) (A) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(7) (B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(A) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(8) (A) 成分と (B) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(B) 成分は、同一でも異なってもよい。

(9) (A) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(C) 成分は、同一でも異なってもよい。

(10) (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を予め接触させた接触物を、



重合器に添加することにより調製する方法。

(11) (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(B) 成分は、同一でも異なってもよい。

(12) (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を予め接触させた接触物と、(C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(C) 成分は、同一でも異なってもよい。

(13) (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。この場合、(B) 成分および (C) 成分は、それぞれ同一でも異なってもよい。

(14) (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、および (D) 不活性化化合物（以下単に「(D) 成分」という。）とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(15) (A) 成分と (B) 成分を予め接触させた接触物と、(C) 成分および (D) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(16) (B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(A) 成分および (D) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(17) (C) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物と、(A) 成分および (B) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(18) (A) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分および (C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(19) (A) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分および (C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(20) (B) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物と、(A) 成分および (C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(21) (A) 成分と (B) 成分を予め接触させた接触物と、(C) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(22) (A) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(23) (A) 成分と (D) 成分を予め接触させた接触物と、(B) 成分と (C) 成分を予め接触させた接触物とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(24) (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を予め接触させた接触物と、(D) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(25) (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を予め接触させた接触物と、(C) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(26) (B) 成分、(C) 成分および (D) 成分を予め接触させた接触物と、(A) 成分とを任意の順序で重合器に添加することにより調製する方法。

(27) (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分を予め接触させた接触物を、重合器に添加することにより調製する方法。

#### 【0150】

これらのうち、好ましくは (C) 成分と (D) 成分の接触が、少なくとも (A) 成分と (C) 成分が接触する以前に接触している調製方法が挙げられる。また、(B) 成分が、少なくとも一回は液状化される調製方法も好ましい。

本発明では、(B) 成分が (b-1) イオン結合性化合物であり、(C) 成分がアルコール類、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類、ケトン類、有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、エポキシド類、酸無水物類、酸素含有イオウ化合物類または酸素含有リン化合物類であって、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分とを接触させて得られた接触物と、(A) 成分とを接触させることが好ましい態様の一つである。

本発明では、上記のような方法で調製されたオレフィン重合触媒はオレフィンが予備重合されていてもよい。

#### 【0151】

##### オレフィン重合体の製造方法

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合

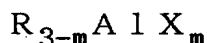
触媒、および必要に応じて

(E) 有機アルミニウム化合物の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

# 【0152】

## (E) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる (E) 有機アルミニウム化合物は、下記の一般式で表わされる化合物である。



(ここで、Rは炭素原子数1～20、好ましくは1～12の炭化水素残基を、Xは水素またはハロゲンを、mは $0 \leq m \leq 2$ の数を、それぞれ示す)

このような化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、などのアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

これら (E) 成分の具体例のうち、好ましくは、トリアルキルアルミニウム、およびアルキルアルミニウムハライドであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドである。

# 【0153】

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペン

タンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げる事ができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

## 【0154】

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、(A)成分は、反応容積1リットル当たり、(A)成分中の遷移金属原子またはランタノイド原子として、通常 $10^{-11}$ ～10ミリモル、好ましくは $10^{-9}$ ～1ミリモルとなるような量で用いられる。(B)成分1g当たり、(A)成分は通常 $10^{-4}$ ～100ミリモル、好ましくは $10^{-3}$ ～50ミリモルとなるような量で用いられる。

(E)成分は必要に応じて使用することができるが、使用する際には、(A)成分中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(E)/M〕が、通常0.001～100000、好ましくは0.005～50000となるような量で用いられる。

## 【0155】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

## 【0156】

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する(E)成分の違いにより調節することもできる。

本発明において重合されるオレフィンとしては、炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；

炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどが挙げられる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4～30、好ましくは4～20であり2個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香

酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

## 【0157】

本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を示し、また分子量分布の狭い重合体を得ることができる。さらに、2種以上のオレフィンを共重合したときに、組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

また、本発明に係るオレフィン重合触媒は、 $\alpha$ -オレフィンと共役ジエンとの共重合に用いることもできる。

## 【0158】

ここで用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。なかでもエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0159】

また共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4～30、好ましくは4～20の脂肪族共役ジエンが挙げられる。これらの共役ジエンは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0160】

本発明では、 $\alpha$ -オレフィンと共役ジエンとを共重合させるに際して、さらに非共役ジエンまたはポリエンを用いることができ、非共役ジエンまたはポリエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-

オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

【0161】

また、本発明に係るオレフィン重合触媒は、 $\alpha$ -オレフィンと末端不飽和結合を有するポリマーとの共重合に用いることもできる。

ここで用いられる末端不飽和結合を有するポリマーとしては、数平均分子量 ( $M_n$ ) の値が 100~5,000,000 の直鎖状もしくは分岐状の末端不飽和結合を有するポリマーが挙げられる。なかでも好ましくは、 $M_n$  の値が 500~1,000,000、さらに好ましくは 1000~500,000 の直鎖状もしくは分岐状の末端不飽和結合を有するポリマーが挙げられる。

【0162】

本発明で得られるオレフィン重合体には、必要に応じて耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、核剤、顔料、染料、無機または有機充填剤などを配合することもできる。

【0163】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(共) 重合体の分子量分布は、(共) 重合体重量平均分子量分布  $M_w$  の、数平均分子量  $M_n$  に対する比により、「ウォーターズ (Waters)」モデル「Alliance GPC 2000」ゲル浸透クロマトグラフ (高温サイズ排除クロマトグラフ) により得られる分子量分布曲線から計算され、操作条件は、下記の通りである：

- ・移動相：o-ジクロロベンゼン
- ・移動相流速：1 ml/min.
- ・2本の「TSK-GEL」(登録商標)モデル「GMH6-HT」カラムと、2本の「TSK-GEL」(登録商標)モデル「GMH6-HTL」カラム
- ・温度：140℃
- ・試料濃度：30 mg/20 ml (0.15% (w/v))

- ・ 注入容量：500  $\mu$ リットル
- ・ クロマトグラフと一体の屈折計により検出
- ・ 東ソー（株）より販売されている分子量既知の標準ポリスチレン（TSK標準ポリスチレン）を用いて、汎用較正法により較正

【0164】

#### 実施例 1-1

##### [成分 (B1) の調製]

無水塩化マグネシウム 95.2 g (1.0 モル)、デカン 442 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 390.6 g (3.0 モル) を 130℃ で 2 時間反応を行い均一溶液とした。

##### [触媒成分の予備接触]

精製トルエン 10 ml、成分 (B1) 1.0 ml (マグネシウム原子換算で 1 ミリモル)、トリクロロ酢酸エチル 0.5 ミリモルの混合溶液中に、トリエチルアルミニウム 3.0 ミリモルを装入し、3 分間接触反応させた。次いでジエチルアルミニウムクロライド 0.5 ミリモルを加え、2 分間接触反応させた後に、成分 (A3-1) 2.527 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0.0055 ミリモル) を装入し、更に 5 分間接触反応させた。

##### [重合]

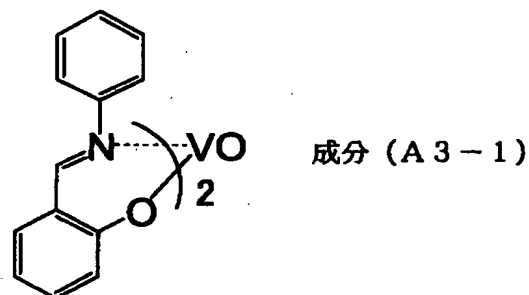
充分に窒素置換した内容積 500 ml のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン 250 ml を入れ、75℃ に加温し、攪拌下にエチレン 100 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数 600 rpm にて、上記で調製した触媒成分の予備接触物を全量装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、15 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥させてポリエチレン 9.68 g を得た。

重合活性は 7040 g/mmol $\cdot$ V $\cdot$ hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、28.1 dl/g であった。

【0165】



【化 4 4】



【0166】

## 実施例 1-2

## 〔触媒成分の予備接触〕

精製トルエン 10 ml 中に、実施例 1-1 で用いた成分 (B1) 1.0 ml (マグネシウム原子換算で 1 ミリモル)、およびトリエチルアルミニウム 3.0 ミリモルを加え、3 分間接触反応させた。次いでジエチルアルミニウムクロライド 0.5 ミリモルを加え、2 分間接触反応させた後に、成分 (A3-1) 2.527 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0.0055 ミリモル) を装入し、更に 5 分間接触反応させた。

## 〔重合〕

十分に窒素置換した内容積 500 ml のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレープに、精製トルエン 250 ml を入れ、75℃ に加温し、攪拌下にエチレン 100 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数 600 rpm にて、トリクロロ酢酸エチル 0.5 ミリモル、上記で調製した触媒成分の予備接触物を全量装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、15 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥させてポリエチレン 9.92 g を得た。

重合活性は 7210 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、18.7 dl/g であった。

【0167】

## 実施例 1 - 3

## [触媒成分の予備接触]

精製トルエン 1 0 m l、実施例 1 - 1 で用いた成分 (B 1) 1. 0 m l (マグネシウム原子換算で 1 ミリモル)、トリクロロ酢酸エチル 0. 5 ミリモルの混合溶液中に、トリエチルアルミニウム 3. 0 ミリモルを装入し、3 分間接触反応させた。次いで成分 (A 3 - 1) 2. 5 2 7 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 0 0 5 5 ミリモル) を装入し、2 分間接触反応させた後に、ジエチルアルミニウムクロライド 0. 5 ミリモルを加え、更に 5 分間接触反応させた。

## [重合]

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン 2 5 0 m l を入れ、7 5 °C に加温し、攪拌下にエチレン 1 0 0 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数 6 0 0 r p m にて、上記で調製した触媒成分の予備接触物を全量装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、1 5 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 1 0 時間、真空乾燥させてポリエチレン 9. 8 3 g を得た。

重合活性は 7 1 5 0 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、1 9. 5 dl/g であった。

【0 1 6 8】

## 実施例 1 - 4

## [触媒成分の予備接触]

精製トルエン 5 m l 中に、ジエチルアルミニウムクロライド 0. 2 5 ミリモル、および成分 (A 3 - 1) 1. 2 6 3 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 0 0 2 7 5 ミリモル) を加え、3 分間接触反応させた。

## [重合]

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン 2 5 0 m l を入れ、7 5 °C に加温し、攪拌下にエチレン 1 0 0 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回

転数 6 0 0 r p m にて、実施例 1 - 1 で用いた成分 (B 1) 0. 5 m l (マグネシウム原子換算で 0. 5 ミリモル)、次いで、トリエチルアルミニウム 1. 5 ミリモル、トリクロロ酢酸エチル 0. 2 5 ミリモル、更に、上記で調製した触媒成分の予備接触物の全量を、この順に、3 0 秒間隔で装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、1 5 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 1 0 時間、真空乾燥させてポリエチレン 7. 8 1 g を得た。

重合活性は 1 1 3 6 0 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、2 4. 3 dl/g であった。

【0 1 6 9】

#### 実施例 2 - 1

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン 2 5 0 m l を入れ、7 5 °C に加温し、攪拌下にエチレン 1 0 0 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数 6 0 0 r p m にて、実施例 1 - 1 で用いた成分 (B 1) 0. 5 m l (マグネシウム原子換算で 0. 5 ミリモル)、次いで、トリクロロ酢酸エチル 0. 2 5 ミリモル、トリエチルアルミニウム 1. 5 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド 0. 2 5 ミリモル、更に、成分 (A 3 - 1) 1. 2 6 3 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 0 0 2 7 5 ミリモル) を、この順に、3 0 秒間隔で装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、1 5 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 1 0 時間、真空乾燥させてポリエチレン 1 0. 9 6 g を得た。

重合活性は 1 5 9 0 0 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、2 4. 5 dl/g であった。

【0 1 7 0】

#### 実施例 2 - 2

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、トリエチルアルミニウム、次いで、ジエチルアルミニウムクロライド、成分 (B 1)、トリクロロ酢酸エチル、最後に、成分 (A 3-1) とした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 9.98 g を得た。重合活性は  $14520 \text{ g/mol-V}\cdot\text{h}$  r であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $31.1 \text{ dl/g}$  であった。

【0171】

#### 実施例 2-3

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエチルアルミニウム、トリクロロ酢酸エチル、ジエチルアルミニウムクロライド、最後に、成分 (A 3-1) とした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 9.91 g を得た。重合活性は  $14410 \text{ g/mol-V}\cdot\text{h}$  r であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $27.4 \text{ dl/g}$  であった。

【0172】

#### 実施例 2-4

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエチルアルミニウム、成分 (A 3-1)、トリクロロ酢酸エチル、最後に、ジエチルアルミニウムクロライドとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 7.96 g を得た。重合活性は  $11580 \text{ g/mol-V}\cdot\text{h}$  r であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $41.5 \text{ dl/g}$  であった。

【0173】

#### 実施例 2-5

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、ジエチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム、成分 (A 3-1)、最後に、トリクロロ酢酸エチルとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 7.96 g を得た。重合活性は、実施例 2-4 に等し

い値を示した。しかし、得られたポリエチレンの  $[\eta]$  は実施例 2-4 とは異なり、 $31.7 \text{ dl/g}$  であった。

## 【0174】

## 実施例 2-6

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエチルアルミニウム、トリクロロ酢酸エチル、成分 (A 3-1)、最後に、ジエチルアルミニウムクロライドとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン  $7.81 \text{ g}$  を得た。重合活性は  $11360 \text{ g/mol-V}\cdot\text{hr}$  であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $21.6 \text{ dl/g}$  であった。

## 【0175】

## 実施例 2-7

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、成分 (A 3-1)、最後に、トリクロロ酢酸エチルとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン  $7.37 \text{ g}$  を得た。重合活性は  $10720 \text{ g/mol-V}\cdot\text{hr}$  であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $23.2 \text{ dl/g}$  であった。

## 【0176】

## 実施例 2-8

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリクロロ酢酸エチル、最後に、成分 (A 3-1) とした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン  $6.66 \text{ g}$  を得た。重合活性は  $9690 \text{ g/mol-V}\cdot\text{hr}$  であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、 $25.7 \text{ dl/g}$  であった。

## 【0177】

## 実施例 2-9

実施例 2-1 において、各成分の装入順序を、成分 (B 1)、次いで、トリエ

チルアルミニウム、成分 (A 3 - 1)、ジエチルアルミニウムクロライド、最後に、トリクロロ酢酸エチルとした以外は、実施例 2 - 1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 6. 5 3 g を得た。重合活性は 9 5 0 0 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、2 4. 3 dl/g であった。

【0 1 7 8】

#### 比較例 1

十分に窒素置換した内容積 5 0 0 m l のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン 2 5 0 m l を入れ、7 5 °C に加温し、攪拌下にエチレン 1. 0 0 リットル/hr で液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数 6 0 0 r p m にて、トリクロロ酢酸エチル 0. 5 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド 0. 5 ミリモル、更に、成分 (A 3 - 1) 2. 5 2 7 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 0 0 5 5 ミリモル) を、この順に、3 0 秒間隔で装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、1 5 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 1 0 時間、真空乾燥させてポリエチレン 2. 3 0 g を得た。

重合活性は 1 6 7 0 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、1 1. 3 dl/g であった。

【0 1 7 9】

#### 実施例 2 - 1 0

実施例 2 - 1 において、トリクロロ酢酸エチル、およびジエチルアルミニウムクロライドの添加量を変更し、トリクロロ酢酸エチルを 0. 1 2 5 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0. 1 2 5 ミリモルとした以外は、実施例 2 - 1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 6. 0 4 g を得た。重合活性は 8 7 9 0 g/mmol-V·hr であった。

【0 1 8 0】

## 実施例 2-11

実施例 2-1 において、トリクロロ酢酸エチル、およびジエチルアルミニウムクロライドの添加量を変更し、トリクロロ酢酸エチルを 0.75 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0.75 ミリモルとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 8.04 g を得た。重合活性は 11690 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、19.1 dl/g であった。

【0181】

## 実施例 2-12

実施例 2-1 において、ジエチルアルミニウムクロライドの添加量のみを変更し、ジエチルアルミニウムクロライドを 0.75 ミリモルとした以外は、実施例 2-1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 6.07 g を得た。重合活性は 8830 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、25.1 dl/g であった。

【0182】

## 実施例 2-13

実施例 2-4 において、トリクロロ酢酸エチル、およびジエチルアルミニウムクロライドの添加量を変更し、トリクロロ酢酸エチルを 0.125 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0.125 ミリモルとした以外は、実施例 2-4 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 10.67 g を得た。重合活性は 15520 g/mmol-V·hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、26.0 dl/g であった。

【0183】

## 実施例 2-14

実施例 2-4 において、トリクロロ酢酸エチル、およびジエチルアルミニウムクロライドの添加量を変更し、トリクロロ酢酸エチルを 0.75 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0.75 ミリモルとした以外は、実施例 2-4 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 8.22 g を得た。重合活性は 11960 g/mmol-V·h

rであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、25.7dl/gであった。

【0184】

実施例2-15

実施例2-4において、ジエチルアルミニウムクロライドの添加量のみを変更し、ジエチルアルミニウムクロライドを0.75ミリモルとした以外は、実施例2-4と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン6.01gを得た。重合活性は8740g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、22.1dl/gであった。

【0185】

実施例2-16

実施例2-3において、攪拌回転数のみを変更し、1200rpmとした以外は、実施例2-3と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン14.94gを得た。重合活性は21700g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、28.3dl/gであった。

【0186】

実施例2-17

実施例2-4において、攪拌回転数のみを変更し、1200rpmとした以外は、実施例2-4と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン12.04gを得た。重合活性は17500g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、25.5dl/gであった。

【0187】

実施例2-18

十分に窒素置換した内容積500mlのパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレーブに、精製トルエン250mlを入れ、75℃に加温し、攪拌下にエチレン100リットル/hrで液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、攪拌回転数1200rpmにて、実施例1-1で用いた成分(B1)0.5ml(マグネシウム原子換算で0.5ミリモル)、次いで、トリクロロ酢酸エチル0.25ミリモル、トリエチルアルミニウム1.5ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド0.25ミリモル、更に、成分(A3-1)1.263ミリグラム(バナ



ジウム原子換算で0.00275ミリモル)を、この順に、30秒間隔で装入し、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、15分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを10時間、真空乾燥させてポリエチレン16.49gを得た。

重合活性は24000g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、31.6dl/gであった。

#### 【0188】

##### 実施例2-19

実施例2-18において、重合温度を50℃とした以外は、実施例2-18と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン20.28gを得た。重合活性は29500g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、46.6dl/gであった。

#### 【0189】

##### 実施例2-20

実施例2-18において、触媒成分として用いたジエチルアルミニウムクロライドの代わりに、エチルアルミニウムジクロライド0.25ミリモルとした以外は、実施例2-18と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン12.31gを得た。重合活性は17900g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、27.8dl/gであった。

#### 【0190】

##### 実施例2-21

実施例2-18において、触媒成分として用いたジエチルアルミニウムクロライドの代わりに、エチルアルミニウムセスキクロライド0.25ミリモル(アルミニウム原子換算で0.5ミリモル)とした以外は、実施例2-18と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン10.65gを得た。重合活性は15500g/mmol-V·hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、28.7dl/gであった。

【 0 1 9 1 】

実施例 2 - 2 2

実施例 2 - 1 において、各成分の添加量を変更し、成分 (B 1) を 1. 0 m l (マグネシウム原子換算で 1. 0 ミリモル)、トリクロロ酢酸エチルを 0. 5 ミリモル、トリエチルアルミニウムを 3. 0 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0. 5 ミリモル、成分 (A 3 - 1) を 2. 5 2 7 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 0 0 5 5 ミリモル) とした以外は、実施例 2 - 1 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 1 1. 2 7 g を得た。重合活性は 8 2 0 0 g / m m o l - V · h r であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、2 0. 0 d l / g であった。

【 0 1 9 2 】

実施例 2 - 2 3

実施例 2 - 1 8 において、各成分の添加量を変更し、成分 (B 1) を 0. 2 m l (マグネシウム原子換算で 0. 2 ミリモル)、トリクロロ酢酸エチルを 0. 1 ミリモル、トリエチルアルミニウムを 0. 9 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0. 1 ミリモル、成分 (A 3 - 1) を 0. 5 0 5 ミリグラム (バナジウム原子換算で 1. 1 マイクロモル) とした以外は、実施例 2 - 1 8 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 1 2. 9 6 g を得た。重合活性は 4 7 1. 0 0 g / m m o l - V · h r であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、3 1. 2 d l / g であった。

【 0 1 9 3 】

実施例 2 - 2 4

実施例 2 - 1 8 において、各成分の添加量を変更し、成分 (B 1) を 0. 1 m l (マグネシウム原子換算で 0. 1 ミリモル)、トリクロロ酢酸エチルを 0. 0 5 ミリモル、トリエチルアルミニウムを 0. 4 5 ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライドを 0. 0 5 ミリモル、成分 (A 3 - 1) を 0. 2 5 2 7 ミリグラム (バナジウム原子換算で 0. 5 5 マイクロモル) とした以外は、実施例 2 - 1 8 と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン 6. 5 9 g を得た。重合活性は 4 7 9 0 0 g / m m o l - V · h

rであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、 $38.2 \text{ dl/g}$ であった。

# 【0194】

## 実施例 2-25

十分に窒素置換した内容積 $500 \text{ ml}$ のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレープに、精製トルエン $250 \text{ ml}$ を入れ、 $75^\circ\text{C}$ に加温し、攪拌下にエチレン $100 \text{ リットル/hr}$ 、水素 $25 \text{ リットル/hr}$ の混合ガスで液相および気相を飽和させた。

その後、攪拌回転数 $600 \text{ rpm}$ にて、実施例 1-1 で用いた成分 (B1)  $0.5 \text{ ml}$  (マグネシウム原子換算で $0.5 \text{ ミリモル}$ )、次いで、トリクロロ酢酸エチル $0.25 \text{ ミリモル}$ 、トリエチルアルミニウム $1.5 \text{ ミリモル}$ 、ジエチルアルミニウムクロライド $0.25 \text{ ミリモル}$ 、更に、成分 (A3-1)  $1.263 \text{ ミリグラム}$  (バナジウム原子換算で $0.00275 \text{ ミリモル}$ ) を、この順に、 $30$ 秒間隔で装入し、重合を開始した。常圧のエチレン・水素混合ガス雰囲気下、 $30$ 分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを $10$ 時間、真空乾燥させてポリエチレン $0.12 \text{ g}$ を得た。

重合活性は $90 \text{ g/mmol-V}\cdot\text{hr}$ であり、GPCにより測定した、このポリエチレンの $M_w$ は、 $1.95 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n$ 比は、 $2.50$ であった。

# 【0195】

## 実施例 2-26

十分に窒素置換した内容積 $500 \text{ ml}$ のパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレープに、精製トルエン $250 \text{ ml}$ を入れ、 $75^\circ\text{C}$ に加温し、攪拌下にエチレン $50 \text{ リットル/hr}$ 、プロピレン $50 \text{ リットル/hr}$ の混合ガスで液相および気相を飽和させた。

その後、攪拌回転数 $1200 \text{ rpm}$ にて、実施例 1-1 で用いた成分 (B1)  $0.2 \text{ ml}$  (マグネシウム原子換算で $0.2 \text{ ミリモル}$ )、次いで、トリクロロ酢酸エチル $0.1 \text{ ミリモル}$ 、トリエチルアルミニウム $0.9 \text{ ミリモル}$ 、ジエチルアルミニウムクロライド $0.1 \text{ ミリモル}$ 、更に、成分 (A3-1)  $0.505 \text{ ミリ}$

グラム（バナジウム原子換算で1.1マイクロモル）を、この順に、30秒間隔で装入し、共重合を開始した。常圧のエチレン・プロピレン混合ガス雰囲気下、15分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノール・アセトン混合溶媒に投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを10時間、真空乾燥させてエチレン・プロピレン共重合体0.71gを得た。

重合活性は2580g/mol-V・hrであり、IRにより測定したプロピレン含量は19.0mol%であり、この共重合体の $[\eta]$ は5.19dl/gであった。

#### 【0196】

##### 実施例2-27

実施例2-18において、重合溶媒として用いたトルエンの代わりに、デカン250mlとした以外は、実施例2-18と同様にして重合を行った。

その結果、ポリエチレン14.78gを得た。重合活性は21500g/mol-V・hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は、39.5dl/gであった。

#### 【0197】

##### 実施例2-28

十分に窒素置換した内容積500mlのパドル翼攪拌機付きガラス製オートクレープに、デカン250mlを入れ、75℃に加温し、攪拌下にエチレン95リットル/hr、プロピレン5リットル/hrの混合ガスで液相および気相を飽和させた。

その後、攪拌回転数1200rpmにて、実施例1-1で用いた成分(B1)0.5ml（マグネシウム原子換算で0.5ミリモル）、次いで、トリクロロ酢酸エチル0.25ミリモル、トリエチルアルミニウム1.5ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド0.25ミリモル、更に、成分(A3-1)1.263ミリグラム（バナジウム原子換算で0.00275ミリモル）を、この順に、30秒間隔で装入し、共重合を開始した。常圧のエチレン・プロピレン混合ガス雰囲気下、15分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応生成物を大量のメタノール・アセトン混合溶媒に投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾取した。得られたポリマー

を 1 0 時間、真空乾燥させてエチレン・プロピレン共重合体 5. 4 2 g を得た。

重合活性は 7 8 8 0 g/mmol-V·hr であり、I R により測定したプロピレン含量は 0. 8 mol% であり、この共重合体の  $[\eta]$  は 2 1. 6 dl/g であった。

【0 1 9 8】

実施例 2 - 2 9

実施例 2 - 2 8 において、供給するオレフィンガスの流量比を変更し、エチレン 8 0 リットル/hr、プロピレン 2 0 リットル/hr とした以外は、実施例 2 - 2 8 と同様にして重合を行った。

その結果、エチレン・プロピレン共重合体 2. 0 1 g を得た。重合活性は 2 9 2 0 g/mmol-V·hr であり、I R により測定したプロピレン含量は 9. 9 mol% であり、この共重合体の  $[\eta]$  は 9. 1 4 dl/g であった。

【0 1 9 9】

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合触媒は、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高い活性でオレフィン重合させることができる。また、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物を用いていないので安価である。さらに、長時間の重合においても高い活性を持続してオレフィン重合させることができる。

【0 2 0 0】

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、このようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合させているため、分子量分布が狭いオレフィン重合体を高収率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

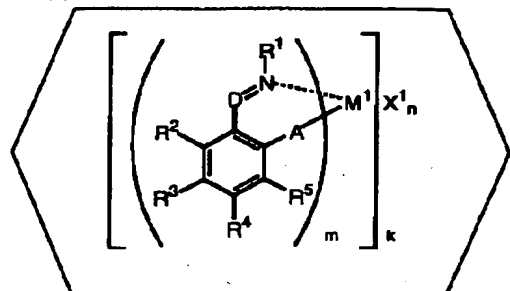
【図 1】

本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】

遷移金属成分



M¹は第3～11族の遷移金属

mは1～6、kは1～6

nが1の場合、X¹は酸素原子、nが2以上の場合、X¹の少なくとも一つは酸素原子等

AはO、S、Se等 DはN、P等

R¹～R⁵は、水素、ハロゲン、炭化水素基、酸素含有基等

ルイス酸

(酸素含有化合物または窒素含有化合物)

酸素含有化合物または窒素含有化合物と反応して該酸素含有化合物または窒素含有化合物を遷移金属化合物に対して不活性化しうる不活性化化合物

有機金属成分

(有機アルミニウム化合物)

オレフィン

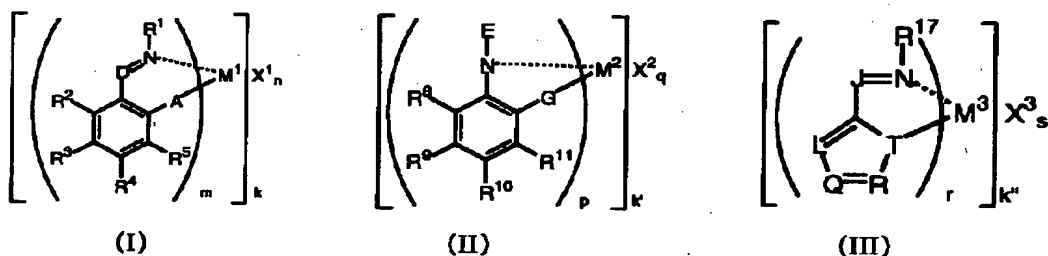
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高いオレフィン重合活性を示し、長時間の重合においても高い活性を持続することが可能な触媒およびオレフィン重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合触媒は、(A) 下記一般式 (I)、(II) または (III) で示される遷移金属化合物と、(B) ルイス酸とを含む。

【化 1】



( $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^3$ は周期表第3～11族の遷移金属原子、 $m$ 、 $p$ 、 $r$ 、 $k$ 、 $k'$ 、 $k''$ は共に1～6、 $A$ 、 $G$ はO、S、Se等、 $D$ 、 $J$ 、 $T$ 、 $L$ 、 $Q$ 、 $R$ はN、P等、 $E$ は置換基 $-R^{13}$ および $-R^{14}$ 、または置換基 $=C(R^{15})R^{16}$ 、 $R^1 \sim R^{21}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基等、 $n$ 、 $q$ 、 $s$ が1の場合、各々 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ は酸素原子、 $n$ 、 $q$ 、 $s$ が2以上の場合、各々 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ の少なくとも一つは酸素原子等。)

【選択図】 なし

特2001-344587

## 認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-344587 |
| 受付番号    | 50101657922   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第六担当上席 0095   |
| 作成日     | 平成13年11月12日   |

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年11月 9日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社